

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-264864

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/12  
C04B 35/495

(21)Application number : 08-097464

(22)Date of filing : 27.03.1996

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

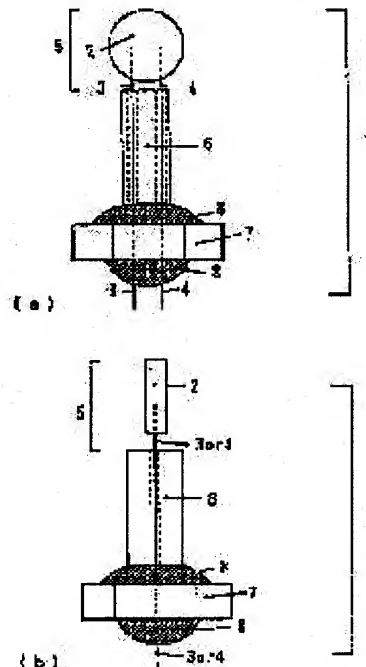
(72)Inventor : ANDO MASAFUMI  
YOKOI HITOSHI  
OTSUKA TAKAYOSHI  
OKIMURA YASUYUKI  
HAYASHI CHIE  
OSHIMA TAKAFUMI

(54) GAS SENSOR, MANUFACTURE THEREOF AND SENSITIVITY MEASURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas sensor which is small and inexpensive along with a relatively simple structure and achieves excellent selectivity for a specified gas while being usable even at a high temperature and further to provide a manufacturing method and a sensitivity measuring method thereof.

**SOLUTION:** A sintered body comprising double oxide as given by formula  $A_yB_xC8-10I6$  and a pair of electrodes 3 and 4 mounted on the sintered body are arranged to electrically detect a specified gas contacting the sintered body between the electrodes 3 and 4. In the formula, the site A is one element or more selected from a group of elements in families 1a and 2a of a periodic table of elements, the site B one element more selected from a group of metal elements available in bivalent or trivalent and the site C one element or more selected from metal elements available in tetravalent. Values of x and y are respectively in ranges of  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ .



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A sensor as comes electrically to detect specific gas which consists of a sintered compact which consists of a multiple oxide expressed with the following general formula, and an electrode of a couple attached to this sintered compact, and contacts this sintered compact by inter-electrode [ this ].

A general formula :  $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ . However, one or more sorts of elements in which the site A is chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements in this formula, What one or more sorts of elements in which the site B is chosen from a group of a metallic element which can take divalent or trivalent, and the sites C are one or more sorts of elements chosen from a metallic element which can take tetravalence, and x and y have in the range of  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ , respectively.

[Claim 2] A sensor as comes electrically to detect specific gas characterized by comprising the following which is a gas sensor, installs this sintered compact, this electrode, and this heater with this protector into exhaust gas discharged from an internal-combustion engine, and contacts said sintered compact.

A sintered compact which consists of a multiple oxide expressed with the following general formula.

An electrode of a couple attached to this sintered compact.

A heater which heats this sintered compact.

It is a wrap protector about these.

A general formula :  $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ . However, one or more sorts of elements in which the site A is chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements in this formula, What one or more sorts of elements in which the site B is chosen from a group of a metallic element which can take divalent or trivalent, and the sites C are one or more sorts of elements chosen from a metallic element which can take tetravalence, and x and y have in the range of  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ , respectively.

[Claim 3] In said general formula, A, respectively Potassium (K), barium (Ba), One or more sorts of elements chosen from a group of strontium (Sr) and B And aluminum (aluminum), The gas sensor according to claim 1 or 2 which are iron (Fe), indium (In), zinc (Zn) and one or more sorts of elements chosen from a group of gallium (Ga), and one or more sorts of elements in which C is chosen from a group of tin (Sn) and titanium (Ti).

[Claim 4] The gas sensor according to any one of claims 1 to 3 in which said electrodes are

platinum, a platinum alloy or platinum (Pt), and an alloy with rhodium (Rh).

[Claim 5] The gas sensor according to any one of claims 1 to 4 which said multiple oxide is a multiple oxide of hollandite mold structure or PURIDE light mold structure, is a semi-conductive or conductive substance, and is what carries out occlusion of the nitrogen oxides, such as nitric oxide and nitrogen dioxide.

[Claim 6] If said sintered compact contacts nitrogen oxides in measurement gas, it will carry out occlusion of these nitrogen oxides, The gas sensor according to any one of claims 1 to 5 which reduces resistance inter-electrode [ this ] according to quantity of nitrogen oxides by which occlusion was carried out, and detected electrically quantity of nitrogen oxides in measurement gas, or concentration by detection of change of this resistance.

[Claim 7] The gas sensor according to any one of claims 1 to 6 characterized by selection sensitivity to nitric oxide being higher than selection sensitivity to carbon monoxide in detection of said specific gas.

[Claim 8] A manufacturing method of a sensor for nitrogen-oxides detection sintering a Plastic solid characterized by comprising the following with calcination temperature beyond said temporary-quenching temperature.

- (1) So that it may become a sintered compact which consists of a multiple oxide of hollandite mold structure expressed with the following general formula when it sinters, or PURIDE light mold structure, Metal salt or a metal alkoxide which has one or more sorts of elements chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements as a raw material for site A, A process of blending metal salt which has one or more sorts of elements chosen from a group of an element which can take divalent or trivalent as a raw material for site B or a metal alkoxide, metal salt which has one or more sorts of elements chosen from an element which can take tetravalence as a raw material for site C, or a metal alkoxide, and making a mixture.
- (2) A process of making this mixture reacting at temporary-quenching temperature of 400-600 \*\*, and making a temporary-quenching object.
- (3) A process of pulverizing this temporary-quenching object.
- (4) a process fabricated while laying underground a part of metal electrodes of a couple which set an interval and has been arranged using ground temporary-quenching powder, respectively, and (5) -- said electrode made by this shaping.

A general formula :  $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ . However, one or more sorts of elements in which the site A is chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements in this formula, What one or more sorts of elements in which the site B is chosen from a group of a metallic element which can take divalent or trivalent, and the sites C are one or more sorts of elements chosen from a metallic element which can take tetravalence, and x and y have in the range of  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ , respectively.

[Claim 9] In said claim 8, a raw material for site A Potassium nitrate, di-n-butoxybarium, It chooses from either among strontium nitrate and these mixtures, A raw material for site B Zinc nitrate, iron nitrate, gallium nitrate, nitric acid indium, A manufacturing method of a gas sensor for nitrogen-oxides detection choosing from either an aluminium nitrate and these two or more sorts of mixtures, and choosing a raw material for site C from either tetra-i-propoxytin, tetra-i-propoxytitanium and these mixtures.

[Claim 10] A sensitivity deciding method of a gas sensor determining sensitivity of a gas sensor to a specific gas ingredient in measurement gas by arranging the gas sensor according to any

one of claims 1 to 7 in the following gas atmosphere, and measuring resistance, current, or voltage inter-electrode [ this ].

Gas atmosphere : Oxygen gas ( $O_2$ ), choke damp ( $CO_2$ ), mixed gas which consists of two or more sorts of nitrogen gas ( $N_2$ ), carbon monoxide gas (CO), nitrogen monoxide gas (NO), nitrogen dioxide gas ( $NO_2$ ), and these gases, and \*\* -- a gas atmosphere containing one or more sorts chosen from inside.

[Claim 11] A gas sensor which has a sintered compact which consists of a multiple oxide expressed with the following general formula.

A general formula :  $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ . However, one or more sorts of elements in which A is chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements, What one or more sorts of elements in which B is chosen from a group of a metallic element which can take divalent or trivalent, and C are one or more sorts of elements chosen from a metallic element which can take tetravalence, and x and y have in the range of  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ , respectively.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention Nitrogen-oxides reduction art, nitrogen-oxides decomposition art, car motor, It is related with gas sensors which can be used for multiple purposes, such as detection, density measurement, etc. of specific gas, such as detection of gas concentration, which exist all over detection of the specific gas concentration in the exhaust gas discharged from internal-combustion engines, such as a boiler, and the outdoors, or indoor, a manufacturing method for the same, and its sensitivity measurement method.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a method of measuring the concentration of the specific gas in exhaust gas, the method by an oxide-semiconductor sensor is known besides a chemiluminescence method, an infrared absorption method, an ultraviolet absorption method, a controlled-potential-electrolysis method, a constant potential electrical quantity method, etc. As this oxide-semiconductor sensor, the tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), copper oxide ( $\text{CuO}$ ), And a zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) (JP,60-4849,A), tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ) (JP,4-65662,A), The oxide sensor by indium oxide ( $\text{InO}_2$ ) (JP,4-65663,A) etc. is known, and these are excellent in endurance compared with other above-mentioned methods. The perovskite type oxide sensor indicated by JP,6-222028,A is also known as an oxide sensor which measures gas concentration.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Since the gas-concentration-measurement method by a chemiluminescence method is the highest-precision as a gas-concentration-measurement method known by the present and it is reliable, it is a useful method, but an ozonizer, the photoelectron amplifier tube, and the source of high tension are needed separately, and a miniaturization, low-pricing, and facilitating of maintenance control are difficult. Although there is an advantage that the method by the infrared absorption method and an ultraviolet absorption method has a large detection area, amendment of a detection value is needed and there is a problem in simple nature. On the other hand, it not only being unable to measure in strict accuracy but electrode performance deteriorates temporally, and the maintenance control of an electrolytic solution also needs the method by the controlled-potential-electrolysis method and a constant potential electrical quantity method. While each apparatus used for these methods is large-sized, the price is as expensive as hundreds of thousands of yen - millions of yen and the accuracy of measurement is high, amendment by producing a drift is required, or endurance is lacked.

[0004] On the other hand, in the conventional oxide sensor, although said oxide-semiconductor sensor has high endurance and has the advantage that it can miniaturize, when detecting the specific gas in the atmosphere or a combustion gas, there is a fault that the selectivity to the gas of this specification is bad. That is, if other gas, for example, CO gas etc., exists in the case of a nitrogen oxide sensor, a sensor will induce this and exact nitrogen oxide concentration will not be obtained. The tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), copper oxide ( $\text{CuO}$ ), a zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), In the oxide sensor using tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ) and indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), When electrical resistance becomes high and voltage is impressed to an element as the concentration of nitrogen oxides becomes high, the output value acquired decreases, when detecting the nitrogen oxide concentration more than fixed concentration, an output value is no longer acquired or accuracy gets very bad. Resistance increases as temperature becomes high, and there is a fault to which sensitivity gets very bad.

[0005] In the sensor using a perovskite type oxide. Although there is no possibility that it may become impossible for electrical resistance to fall and output according to nitrogen oxide concentration like an above-mentioned oxide-semiconductor sensor, the sensitivity to nitrogen oxides is a value (about about 1 / 10) quite smaller than the sensitivity of an above-mentioned oxide-semiconductor sensor, and has a fault in which accuracy is inferior compared with an oxide-semiconductor sensor.

[0006] Then, in view of an above-mentioned situation, this invention sets it as the fundamental purpose for it to be small and cheap, and to excel in the selectivity to specific gas, and to develop an usable gas sensor, a manufacturing method for the same, and its sensitivity measurement method also at an elevated temperature while it is a comparatively easy structure.

[0007]

[Means for Solving the Problem] A sintered compact which consists of a multiple oxide expressed with the following general formula (1) as a result of this invention persons' advancing research wholeheartedly according to the above-mentioned purpose, It consisted of an electrode of a couple attached to this sintered compact, a sensor as comes to detect specific gas in contact with this sintered compact by inter-electrode [ this ] electrically was developed, and this invention was completed.

[0008] General-formula (1):  $\text{A}_y\text{B}_x\text{C}_{8-x}\text{O}_{16}$ , However, one or more sorts of elements in which the site A is chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements in this formula, What one or more sorts of elements in which the site B is chosen from a group of a metallic element which can take divalent or trivalent, and the sites C are one or more sorts of elements chosen from a metallic element which can take tetravalence, and x and y have in the range of  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ , respectively.

[0009] So that it may become a sintered compact which consists of a multiple oxide of hollandite mold structure expressed with an above-mentioned general formula (1) when it sinters, or PURIDE light mold structure according to this invention, Metal salt or a metal alkoxide which has one or more sorts of elements chosen from an element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements as a raw material for site A, Metal salt or a metal alkoxide which has one or more sorts of elements chosen from a group of an element which can take divalent or trivalent as a raw material for site B, A process (it abbreviates to the process 1 hereafter) of blending metal salt or a metal alkoxide which has one or more sorts of metal chosen from an element which can take tetravalence as a raw material for site C, and making a mixture, A process (it abbreviates to the process 2 hereafter) of making this mixture reacting at temporary-quenching temperature of 400-600 \*\*, and making a temporary-quenching object, A

process (it abbreviates to the process 4 hereafter) fabricated while laying underground a part of metal electrodes of a process (it abbreviates to the process 3 hereafter) of pulverizing this temporary-quenching object, and a couple which set an interval and has been arranged using ground temporary-quenching powder, respectively, A manufacturing method of a sensor for nitrogen-oxides detection sintering a Plastic solid which was made by this shaping, and which has said electrode with calcination temperature beyond said temporary-quenching temperature (it abbreviates to the process 5 hereafter) is provided.

[0010]According to this invention, said gas sensor Oxygen gas ( $O_2$ ), Choke damp ( $CO_2$ ), nitrogen gas ( $N_2$ ), carbon monoxide gas (CO), Mixed gas which consists of two or more sorts of nitrogen monoxide gas (NO), nitrogen dioxide gas ( $NO_2$ ), and these gases, \*\* -- a sensitivity deciding method of a gas sensor determining sensitivity of a gas sensor to a specific gas ingredient in measurement gas is provided by arranging in a gas atmosphere containing one or more sorts chosen from inside, and measuring resistance, current, or voltage inter-electrode [ this ].

[0011]A multiple oxide expressed with a general formula (1) used for this invention is known as a hollandite system oxide or a PURIDE light system oxide, and it attracts attention as a new nitrogen-oxides reduction catalyst as indicated by "functional material vol.15 (1995) No.5 27-34." As an example of this multiple oxide, purification of exhaust gas by  $K_xGa_yTi_{8-y}O_{16}$  as an exhaust gas purifying catalyst is indicated (JP,7-116515,A). With this hollandite system oxide or a PURIDE light system oxide. Are hollandite mold structure or PURIDE light mold structure a multiple oxide which it has, and with this hollandite mold structure or PURIDE light mold structure. In the crystal structure, a crystal system belongs to a pyramidal quadratic system or a monoclinic system, and it consists of a tunnel form skeleton formed with  $O(B, C)_6$  (B and C follow general formula (1)) octahedron, A (general formula (1) is followed) ion is accommodated in this tunnel along which it passes along with c axis of a pyramidal quadratic system.

[0012]A detecting mechanism of a gas sensor by this invention is considered to act as follows although not clarified yet enough. That is, although a multiple oxide expressed with a general formula (1) comprises ionicity combination with  $A^+$  and  $(\frac{B}{x} \frac{C}{8-x} \frac{O}{16})^-$ , it generates a phase of A ( $NO_3$ ) which is a non-conducting substance by gaseous phase-solid phase reaction between nitrogen-oxides gas and said multiple oxide. This reaction is an absorption reaction according to concentration of nitrogen oxides in the gaseous phase. An electron hole where  $A^+$  has positive charge by generation of A ( $NO_3$ ) in a position (above-mentioned tunnel portion) which existed in a crystal is produced. If voltage is impressed via resistance at this time, in order that an electron hole produced according to concentration of nitrogen oxides in the gaseous phase may move to the negative electrode side according to a voltage gradient, an electric resistance value changes according to concentration of nitrogen oxides. Change of this electric resistance value is detected using the change of potential of an electrode connected to a gas sensitive detector part in electric conduction, and it is thought that it works as a gas sensor.

[0013]A gas sensor by this invention induces specific gas, and it is hard to respond to other gas. Therefore, a gas sensor by this invention enables alternative detection of specific gas which could not be attained by the conventional oxide-semiconductor sensor. That is, according to this invention, it becomes possible to detect nitrogen oxides, without, for example, being influenced by an interferent component called hydrogen, a steam, carbon monoxide, hydrocarbon, and alcohols which are contained in a combustion gas. It compares with the conventional oxide-semiconductor sensor (measurable temperature is about 200-400 \*\*), and precise measurement is attained under an elevated temperature (not less than 500-600 \*\*). Since it can be considered as a sensor easy [ structure ] and small, it can be used cheaply and

for multiple purposes.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In the gas sensor by this invention, as an element of the site A in the multiple oxide of the general formula (1) which constitutes said sintered compact, if it is one or more sorts of elements chosen from the element group of 1a and 2a fellows of a periodic table of the elements, can use various elements, but. It is preferred that they are potassium (K), barium (Ba), and one or more sorts of elements chosen from the group which consists of strontium (Sr). As an element of the site B, if it is one or more sorts of elements chosen from the group of the metallic element which can take divalent or trivalent, can use various elements, but. It is preferred that they are aluminum (aluminum), iron (Fe), indium (In), zinc (Zn), and one or more sorts of elements chosen from the group which consists of gallium (Ga). As an element of the site C, if it is one or more sorts of elements chosen from the group of the metallic element which can take tetravalence, various elements can be used, but it is preferred to use tin (Sn) and/or titanium (Ti).

[0015] It is a multiple oxide of hollandite mold structure or PURIDE light mold structure, and said multiple oxide is a semi-conductive or conductive substance, and it is preferred that it is what carries out occlusion of the nitrogen oxides, such as nitric oxide and nitrogen dioxide.  $x$  and  $y$  in a general formula (1) are  $0 < x \leq 2$  and  $0.5 \leq y \leq 2x$ , and this is a value specified by the crystal structure of hollandite mold structure or PURIDE light mold structure.

[0016] The shape of said sintered compact can use various structures of the gas sensitive detector part in a publicly known oxide sensor. That is, the shape of a sintered compact can take various shape, such as cylindrical shape, a prismatic form, plate-like, tube shape, conical shape, or the shape of a pyramid, and as long as the electrode is connected to said sintered compact in electric conduction, the arranging position is not limited. As long as the gas which said sintered compact detects can be contacted, it may cover except the detection gas contacting parts of this sintered compact by protectors, such as a ceramic substrate, etc. The portion in contact with the detection gas of said sintered compact may also be covered by a protective film or a protector etc. which the gas to detect may pass. The manufacture of a sintered compact can obtain a powdered material which is an ingredient ratio which serves as said hollandite mold structure or PURIDE light mold structure by the ability to perform temporary quenching, grinding, shaping, calcination, etc. in order. After adding additives, such as a sintering aid, to said powdered material and mixing with a ball mill etc., After performing screen-stencil etc. as slurry form or forming on a support plate etc. by publicly known methods, such as chemical vapor deposition, such as physical vapor deposition, such as a vacuum deposition method and sputtering process, MO-CVD method, and a chloride CVD method, it is good also as a sintered compact to calcinate. As this support plate, heat-resistant ceramics, such as alumina, magnesium oxide, zirconium oxide, and strontium titanate, etc. can be used.

[0017] As for the construction material of said electrode, be [ what is necessary / just although it has electric conductivity, such as platinum, gold, silver, copper, or an alloy containing these, and intensity has heat resistance, intensity, etc. which do not deteriorate greatly even if exposed to calcination temperature ], it is preferred that it is an alloy of platinum, a platinum alloy or platinum, and rhodium. After an electrode lays the above-mentioned metal or its compound under said Plastic solid, What could really calcinate, and blended the organic binder etc. with these, and was made into paste state is used, It may form in said sintered compact or a support plate by publicly known methods, such as electroplating, electroless deposition, hot dipping, thermal spraying, vacuum evaporation, ion plating, mechanical plating, or print



processes.

[0018] Since occlusion of the gas of this specification will be carried out and the electric resistance value of said sintered compact will fall according to the concentration of the specific gas by which occlusion was carried out if gas with said specific sintered compact is contacted, the gas sensor by this invention, The concentration of specific gas can be measured by measuring said inter-electrode resistance using a circuit as shown in drawing 2 as an example.

[0019] Since especially the gas sensor by this invention can perform stable measurement to the bottom of an elevated temperature, it is preferred to attach the heating method of the ceramic heater etc. which heat a sintered compact, and to use as an object for the density measurement of the specific gas in the exhaust gas discharged from the internal-combustion engines for cars etc. In this case, a gas sensor may be attached to the heating method of a ceramic heater etc., and it may manufacture by a ceramic heater etc. and one. It is preferred to protect a gas sensor from a physical shock using sensor safeguards, such as a protector.

[0020] The raw material [ in / on the manufacturing method of the sensor for nitrogen-oxides detection by this invention, and / the process 1 ] for site A, As metal salt which is a raw material for site B, or a raw material for site C, or a metal alkoxide, If it is the salt or alkoxide of an above-mentioned site A element, a site B element, and a site C element, Can use various compounds, for example, as a site A raw material Potassium nitrate ( $\text{KNO}_3$ ), The alkoxide of nitrates, such as strontium nitrate ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), and di-n-butoxybarium ( $\text{Ba}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ), etc. as a site B raw material, Zinc nitrate, iron nitrate, nitric acid indium, an aluminium nitrate, gallium nitrate, etc. as a site C raw material, Tetra-i-propoxytin ( $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), tetra-i-propoxytitanium ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), etc. can be used.

[0021] In order to blend the aforementioned raw material and to build a mixture, an above-mentioned site A raw material, site B raw material, and site C raw material can be set by the presentation of hollandite mold structure or PURIDE light mold structure, and specified quantity mixing can be carried out. After making it dissolve in solvents, such as  $\text{H}_2\text{O}$  and isopropyl alcohol, as for said raw material, blending is preferred, and it may perform heating, stirring, etc. if needed. The solution after blending can remove said solvent by desiccation, filtration, etc., and can make it powdered.

[0022] Temporary quenching of said powdered mixture is carried out by the process 2 at the temporary-quenching temperature of  $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ , it is made to react, and may be used as a temporary-quenching object. This temporary-quenching object is pulverized by the process 3, and may be used as temporary-quenching powder. Although what is necessary is just to grind it to such an extent that it can be fabricated in desired shape, this grinding is good to grind more finely and to suppose that it is powdered in order to receive the homogeneity of a sintered compact.

[0023] Said temporary-quenching powder is fabricated by desired shape, laying metal electrodes underground, and may be used as a Plastic solid. The shape at this time can take various shape, such as cylindrical shape, a prismatic form, plate-like, tube shape, conical shape, or the shape of a pyramid, and as long as metal electrodes touch the temporary-quenching powder in which that part was fabricated, that embedding position is not limited.

[0024] As for said Plastic solid, it can be preferred to be calcinated with the calcination temperature beyond said temporary-quenching temperature by the process 5, calcination can be performed by publicly known methods, such as atmosphere sintering, mold pressure sintering, atmosphere pressure sintering, and reaction sintering, and in inactive gas, an oxidizing atmosphere, a reducing atmosphere, etc. can be used for atmosphere.

[0025]In the sensitivity deciding method of the gas sensor by this invention, Oxygen gas ( $O_2$ ), the choke damp ( $CO_2$ ), nitrogen gas ( $N_2$ ), Carbon monoxide gas (CO), nitrogen monoxide gas (NO), nitrogen dioxide gas ( $NO_2$ ), and the mixed gas which consists of two or more sorts of these gases and \*\* -- the sensitivity of the gas sensor to the specific gas ingredient in measurement gas can be determined by arranging a gas sensor in the gas atmosphere containing one or more sorts chosen from inside, and measuring inter-electrode resistance, current, or voltage. If the ingredient of said gas atmosphere contains said various gas and these mixtures, the mixture ratio, concentration, etc. will not be limited, but various gas can be contained if it is inertness gas in a system of measurement. Temperature can also be made into various temperature according to a gas sensor, if these various gas is the temperature which does not carry out a reaction etc.

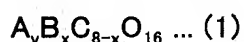
[0026]

[Example]Hereafter, it explains in full detail further about the example of this invention. However, this invention is never limited to these examples.

[0027]The composition of the nitrogen oxide sensor 1 in <Example 1> this example is shown in the mimetic diagram ((a) expresses a front view and (b) expresses a side view) of drawing 1.

[0028]The <composition of a. nitrogen oxide sensor> sensor 1 carries out pressing of the powder, and has the calcinated gas sensitive detector element 2. The gas sensitive detector element 2 is fabricated and calcinated with  $\phi 0.2\text{mm}$  and the 13%P/R lines 3 and 4 of 50 mm in length a couple as an electrode for measuring electrical resistance change of this gas sensitive detector element 2, and is accomplished with the sensor element 5. The 13%P/R lines 3 and 4 of the couple are inserted in the hole of said couple of  $\phi 5\text{mm}$  which has a hole of a  $\phi 0.5\text{mm}$  couple for the protection, and 25 mm in length the protection porcelain tube 6 made from alumina ceramic. The sensor 1 is constituted by adhering this protection porcelain tube 6 to the attachment lug 7 made from stainless steel with the heat-resistant insulation adhesives 8.

[0029]The general formula (1) from which the element of manufacture >A of a <b. gas sensitive detector element, B, and C or the mole ratio differed



The gas sensitive detector element which comes out and consists of a multiple oxide expressed was produced as follows, and the gas sensitive detector element (sample numbers 1-10) shown in the following table was acquired.

[0030]

[Table 1]

試料番号	A	B	C	A : B : C (モル比)
1	K	Z n	S n	1.8:0.9:7.1
2	K	F e	S n	1.8:1.8:6.2
3	K	I n	S n	1.8:1.8:6.2
4	K	A l	S n	1.8:1.8:6.2
5	K	G a	S n	1.8:1.8:6.2
6	K	Z n	T i	1.6:0.8:7.2
7	K	A l	T i	1.6:1.6:6.4
8	K	G a	T i	1.6:1.6:6.4
9	B a	F e	S n	0.9:1.8:6.2
10	S r	F e	S n	0.9:1.8:6.2

比較例 1	W O <sub>3</sub>
比較例 2	I n <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

[0031]In the <manufacture of 1a.K(Sr)-B-C-O system oxide (sample numbers 1-8, and 10)> (a) dry nitrogen atmosphere, Ti (i-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (sample numbers 6-8) or Sn (i-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (sample numbers 1-5, and 10). Carried out weighing so that it might become a specified mole ratio, and it was made to dissolve at 80 \*\* using isopropyl alcohol, and stirred.

[0032](b) The nitrate of K (sample numbers 1-8) which is an element of the site A of a general formula (1), or Sr (sample number 10), weighing of the nitrate of Zn (sample numbers 1 and 6), Fe (said -- 2 and 10), In (said -- 3), aluminum (said -- 4 and 7), and Ga (said -- 5 and 8) which are the elements of the site B was carried out so that it might become a specified mole ratio, and it was made to dissolve in H<sub>2</sub>O

[0033]In order to make the alkoxide which dissolved by (c) and (a) hydrolyze, H<sub>2</sub>O was added so that it might become the solution produced by (b) with the decomposition equivalent, and also an equivalent amount of isopropyl alcohol was added, and it diluted.

[0034]After dropping the solution produced by (d) and (c) at the solution produced by (a) and making precipitate generate, evaporated the solvent using the dryer, precipitate was made to harden by drying, and it was made powdered. After grinding this powder, temporary quenching was carried out at a predetermined temperature (700 \*\* - 1200 \*\*).

[0035]In the <manufacture of 1b.Ba-B-C-O system oxide (sample number 9)> (a) dry nitrogen atmosphere, weighing of Ba (n-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) and the Sn (i-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) is carried out so that it may become a specified mole ratio, It was made to dissolve at 80 \*\* using isopropyl alcohol, and stirred.

[0036](b) Weighing of the nitrate of Fe which is an element of the site B of a general formula (1) was carried out so that it might become a specified mole ratio, and it was made to dissolve in

H<sub>2</sub>O.

[0037]In order to make the alkoxide which dissolved by (c) and (a) hydrolyze, H<sub>2</sub>O was added so that it might become the solution produced by (b) with the decomposition equivalent, and also an equivalent amount of isopropyl alcohol was added, and it diluted.

[0038]After dropping the solution produced by (d) and (c) at the solution produced by (a) and making precipitate generate, evaporated the solvent using the dryer, precipitate was made to harden by drying, and it was made powdered. After grinding this powder, temporary quenching was carried out at a predetermined temperature (700 \*\* – 1200 \*\*).

[0039]The end of precursor powder it was produced by <production of 2. gas sensor> above-mentioned 1a and 1b about each of the sample numbers 1–10 with the 13%P/R lines 3 and 4 of a couple with a center interval of 2 mm. Press forming was carried out to phi3mm and disc-like [ 1 mm-thick ], and it calcinated at 900 \*\* for 1 hour, and was considered as the baking body, and the gas sensitive detector element 2 was acquired. The gas sensitive detector element 2 was acquired from the former as comparison in the way also with similar comparative example 1 (tungstic oxide) and comparative example 2 (indium oxide) which are known as there is the nitrogen oxide sensor characteristic (Table 1).

[0040]The sample numbers 1–10 in <measurement of c. induction characteristic> this example and the induction characteristic of the detecting element of the comparative examples 1–2 were measured as follows. The sensor 1 is attached so that the gas sensitive detector element 2 may go into a measurement furnace, and it was made for gas temperature to be 500 \*\* in each gas sensor of the sample numbers 1–10 and the comparative examples 1–2. Then, so that direct current voltage may be impressed to the electrodes 3 and 4 1V and a flow may serve as 12 l/min into a measurement furnace, The examination gas in which the NO gas which changed concentration to the carrier gas which prepared 7.0% of oxygen gas, 10% of the choke damp, and the remainder with nitrogen gas was made to mix was contacted in the sensor 1, and change of the electric resistance value between the electrode 3 and the electrode 4 was measured using the operational amplifier circuit. A measuring circuit is shown in drawing 2. A sensor and 9 show a voltmeter, 9a shows a fixed-resistance object, and 1 shows a power supply 10.

[0041]The induction characteristic to the NO gas concentration at 500 \*\* in each gas sensor is combined with the result of tungstic oxide (comparative example 1) and indium oxide (comparative example 2) which are comparative examples, and is shown in drawing 3 and drawing 5. R (omega) shows resistance in R<sub>0</sub> (omega) and NO gas for the resistance in a figure and the air, a horizontal axis shows NO gas concentration (ppm), and a vertical axis shows sensitivity (R<sub>0</sub>/R) (–1). Also in which example, it turns out that sensitivity is also changing in accordance with change of NO concentration, and the nitrogen oxide sensor by this invention shows sufficient sensitivity to NO gas regardless of NO concentration. Electrical resistance falls and it is advantageous practically as NO gas concentration becomes high. The induction characteristic to the NO gas concentration of the example 1 sample numbers 1, 2, and 5 at 600 \*\* is shown in drawing 4. receiving NO concentration regardless of NO concentration like the time of 500 \*\*, although overall sensitivity is falling compared with the case of 500 \*\* -- change of sufficient sensitivity -- \*\*\*\* -- \*\*\*\* -- it turns out that exact measurement is possible.

[0042]The sensitivity characteristic at the constant temperature of the comparative example 1 and the comparative example 2 over this is shown in drawing 6 and drawing 7. The sensitivity characteristic over NO concentration [ in / for the sensitivity characteristic over the NO concentration at 350 \*\* of the comparative example 1 and 500 \*\* / to drawing 7 / 350 \*\* of the comparative example 2 and 500 \*\* ] is shown in drawing 6. In 350 \*\*, when the comparative

examples 1 and 2 have low NO concentration, change of the sensitivity to NO concentration is large, and a value is obtained in good accuracy, but it turns out that change of the sensitivity to NO concentration becomes small, and accuracy falls as NO concentration becomes high. In 500 \*\*, resistance becomes remarkably large also with the comparative examples 1 and 2, and sensitivity is hardly obtained, but it turns out that exact density measurement is impossible.

[0043] In the sample numbers 1-10 and the comparative examples 1-2 in <measurement of d. gas selectivity> this example, the examination for investigating the influence of other gas was done as follows. The sensor 1 is attached so that the gas sensitive detector element 2 may go into a measurement furnace, and it was made for gas temperature to be 500 \*\* in each gas sensor of the sample numbers 1-10 and the comparative examples 1-2. Then, so that direct current voltage may be impressed to the electrodes 3 and 4 1V and a flow may serve as 12 l/min into a measurement furnace, To the carrier gas which prepared 7.0% of oxygen gas, 10% of the choke damp, and the remainder with nitrogen gas. 200 ppm of NO gas, 100 ppm of CO gas, and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> gas 100ppm -- \*\* -- the examination gas added in fixed quantity was contacted to the gas sensitive detector element 2, and change of the electrical resistance between the electrodes 3 and 4 was investigated by the same method as \*\*\*\*.

[0044] Change of the sensitivity to change of gas concentration is shown in drawing 8, drawing 9, and drawing 10. Drawing 7, drawing 8, and drawing 9 show respectively the sample numbers 1, 2, and 5 of Example 1. A horizontal axis shows the time (sec) of gas introduction and discharge, and a vertical axis shows sensitivity. All introduce gas at the time of 0 sec, and gas is discharged at the time of the time (Gas out and statement) shown by a vertical dotted line. Also in which sample, it turns out that it is responding specifically to NO gas.

[0045] The gas characteristics of the comparative example 1 (tungstic oxide) are shown in drawing 11 at the gas induction characteristic of the example 1 sample number 2 by this invention, and drawing 12. R (omega) shows resistance in R<sub>0</sub> (omega) and gas for the resistance in a figure and the air, a horizontal axis shows time (sec) and a vertical axis shows sensitivity (R<sub>0</sub>/R) (-1). At the time of about 700 to 800 sec, all introduce gas and discharge gas at the time of about 2000 sec. In the comparative example, it is responding not only to NO but to CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, and, moreover, the sensitivity is very large. On the other hand, it turns out that the gas sensor of the example 1 sample number 2 by this invention is inducing only NO, and it is not responding to CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at all. Therefore, it turns out that the sensor of this example has the very high selectivity to nitrogen oxides, and is not influenced by other gas in measurement of nitrogen oxide concentration.

[0046] The composition of the nitrogen oxide sensor 11 in <Example 2> this example is shown in the mimetic diagram ((a) expresses a front view and (b) expresses a side view) of drawing 13. The sensor 11 is provided with the gas sensitive detector element 13 which calcinated near the upper part of the substrate 12 made from alumina ceramics (4 mm in width, 40 mm in length, and 1 mm in thickness) after thick film shaping by screen-stencil, and was formed in it, and is constituted.

It has the electrodes 14 and 15 which consist of platinum of a couple to this gas sensitive detector element 13, and phi0.2mm and the 13%P/R lines 16 and 17 of 5 mm in length a couple are attached as an extraction lead of these electrodes 13 and 14.

The ceramic heater board 18 as a heating method is attached to the lower part of the substrate 12. The sensor 11 is constituted by sticking this to the mounting hardware 19 made from stainless steel with the heat-resistant adhesives 20.

[0047] As the substrate 12, magnesium oxide, zirconium oxide, strontium titanate, other

heat-resistant ceramics, etc. besides alumina ceramics may be used. A platinum wire, a platinum group alloy, etc. may be used instead of a P/R line 13%. That is, even if exposed to the calcination temperature of a gas sensitive detector element, intensity does not deteriorate greatly, but various things can be used if it is a conductive material which is equal to use. Chemical vapor deposition, such as physical vapor deposition, such as a vacuum deposition method, sputtering process, etc. besides formation by screen-stencil, MO-CVD method, and a chloride CVD method, and the method of other common use can use the gas sensitive detector element 13. In this example, although a surrounding temperature has prescribed the heating method, measurement of arbitrary gas temperature is also possible by raising the temperature of a gas sensitive detector element itself by forming heating apparatus, such as a heater, near the gas sensitive detector element.

[0048]The composition of the nitrogen oxide sensor 30 which measures the concentration of the nitrogen oxides in the exhaust gas of the car adapting a nitrogen oxide sensor in <Example 3> this example is shown in the sectional view of drawing 14, and the enlarged drawing of the sensor base 37 of drawing 14 is shown in drawing 15 ((a) expresses a front view and (b) expresses a side view). The gas sensitive detector element 31 is formed with  $\phi 0.2\text{mm}$  as an electrode for measuring the electrical resistance change, and the 13%P/R lines 32a and 32b of 10 mm in length a couple.  $\phi 0.4\text{mm}$  which has two electric conductors inside, and it was connected with this 2 \*\* electric conductor, and was laid under the inside, the 13%P/R lines 34a, 34b, 34c, and 34d of 5 mm in length a couple -- near both ends (an end near [ one ] -- 34a and 34b.) 34c and 34d are connected near [ another ] the end, and to one electric conductor 34a and 34c, 34 d is connected with 34b in electric conduction at another electric conductor, and electric conductors are insulated -- \*\*\*\* -- 4 mm in width which it has. By welding the P/R lines 32a and 32b to the P/R lines 34a and 34b 13% 13% in electric conduction, it is fixed to the output drawing board 33 by the alumina-ceramics production power drawing board (40 mm in length, and 1 mm in thickness) 33, and the gas sensitive detector part 31 is connected to it in electric conduction.

[0049]The output drawing board 33 adheres with the heater 36 made from alumina ceramic which has the heater power supply lines 35a and 35b which comprise 4 mm in width, 50 mm in length, and 1 mm in thickness, and accomplishes the sensor base 37. As for the output drawing board 33, the 13%P/R lines 34c and 34d of a couple are welded by the leads 38a and 38b made from a stainless steel, and the 13%P/R lines 35a and 35b of a couple are welded to the heater 36 by the leads 38c and 38d. Since the sensor base 37 is fixed to the metal main body fittings 39, after making the cylindrical insulating porcelain tube 40 made from alumina ceramic fix to the sensor base 37, it puts into the inside of the cylindrical insulator 41 made from ceramics, and adheres with the glass 42. In order to put this into the main body fittings 39 and to protect the insulator 41 from external power etc., the metal outer cases 43 are covered and it adheres with main body fittings by a caulking. Then, the lead 38a, b, c, and d are respectively welded to the lead 44a, b, c, and d, it lets the rubber cap 45 pass and lead 44 a-d is further covered with the glass tube 46 for lead protection. It equips with the protector 47 which has a vent hole for protection of a sensor part, and the nitrogen oxide sensor 30 is constituted. Heating is performed by applying voltage to the lead 44c and d, and measurement of nitrogen oxide concentration is performed by measuring the resistance between 44a and b. Like drawing 16, the output drawing board 33 and lead 49 grade can be fixed using the grommet 50, the sealant 51, the filler 52, and electrode-holder 53 grade, and it can also be considered as the nitrogen oxide sensor for automobile exhaust of other gestalten.

[0050]

[Effect of the Invention]The gas sensor by this invention by measuring change of the electric resistance value of a gas sensitive detector element via the electrode of this sensor, The concentration of the specific gas contained in the inside of the atmosphere or combustion gas can be detected by very alternative and high sensitivity, without being influenced by other gas, and very precise measurement is possible under an elevated temperature (500 \*\* – not less than 600 \*\*). Since the whole can be made into an easy structure, it is possible to consider it as a cheap and small device.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline diagram of the nitrogen oxide sensor about Example 1 of this invention, and (a) is a front view and (b) is a side view.

[Drawing 2]It is a measuring circuit figure about Example 1 of this invention.

[Drawing 3]It is a graph which shows the relation of the NO concentration and sensitivity at 500 \*\* about Example 1 of this invention.

[Drawing 4]It is a graph which shows the relation of the NO concentration and sensitivity at 600 \*\* about the example 1 sample numbers 1, 2, and 5 of this invention.

[Drawing 5]It is a graph which shows the relation of the NO concentration and sensitivity at 500 \*\* about the example 1 sample numbers 9 and 10 of this invention.

[Drawing 6]It is a graph which shows the relation of the NO concentration and sensitivity at 350 \*\* and 500 \*\* about the comparative example 1.

[Drawing 7]It is a graph which shows the relation of the NO concentration and sensitivity at 350 \*\* and 500 \*\* about the comparative example 2.

[Drawing 8]It is a graph which shows change of the sensitivity to the change with time of the gas concentration by the gas introduction and discharge about the example 1 sample number 1 of this invention.

[Drawing 9]It is a graph which shows change of the sensitivity to the change with time of the gas concentration by the gas introduction and discharge about the example 1 sample number 2 of this invention.

[Drawing 10]It is a graph which shows change of the sensitivity to the change with time of the gas concentration by the gas introduction and discharge about the example 1 sample number 5 of this invention.

[Drawing 11]It is a graph which shows change of the sensitivity to the change with time of the gas concentration by the gas introduction and discharge about the example 1 sample number 2 of this invention.

[Drawing 12]It is a graph which shows change of the sensitivity to the change with time of the gas concentration by the gas introduction and discharge about the comparative example 1.

[Drawing 13]It is an outline diagram of the nitrogen oxide sensor about Example 2 of this invention, and (a) is a front view and (b) is a side view.

[Drawing 14]It is an outline sectional view of the nitrogen oxide sensor about Example 3 of this invention.

[Drawing 15]It is an outline expanded sectional view of the sensor portion of the nitrogen oxide



sensor about Example 3 of this invention.

[Drawing 16] It is an outline sectional view showing other gestalten of the nitrogen oxide sensor about Example 3 of this invention.

[Description of Notations]

- 1 ... Nitrogen oxide sensor
- 2 ... Gas sensitive detector part
- 3, 4 ... Electrode
- 5 ... Sensor base
- 6 ... Protection porcelain tube
- 7 ... Mounting hardware
- 8 ... Heat-resistant adhesives
- 9 ... Voltmeter
- 10 ... Power supply
- 11 ... Nitrogen oxide sensor
- 12 ... Substrate
- 13 ... Gas sensitive detector part
- 14, 15 ... Electrode
- 16, 17 ... Lead
- 18 ... Ceramic heater board
- 19 ... Mounting hardware
- 20 ... Heat-resistant adhesives
- 21 ... Heater extraction lead
- 31 ... Gas sensitive detector element
- 32 ... P/R line
- 33 ... Output drawing board
- 33' ... Substrate
- 34 ... P/R line
- 35 ... Heater power supply line
- 36 ... Heater
- 37 ... Sensor base
- 38 ... Lead
- 39 ... Main body fittings
- 40 ... Insulating porcelain tube
- 41 ... Insulator
- 42 ... Glass
- 43 ... Outer case
- 44 ... Lead
- 45 ... Rubber cap
- 46 ... Glass tube
- 47 ... Protector
- 48 ... Metal fittings
- 49 ... Lead
- 50 ... Grommet
- 51 ... Sealant
- 52 ... Filler
- 53 ... Electrode holder

54 ... Gas socket

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

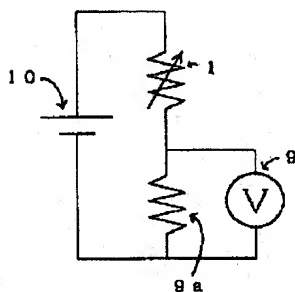
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

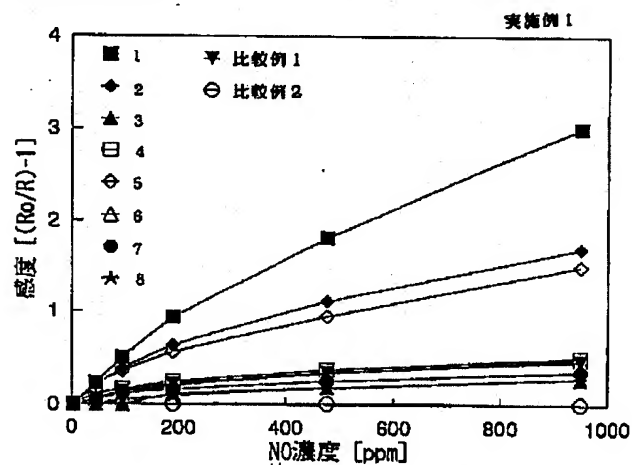
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

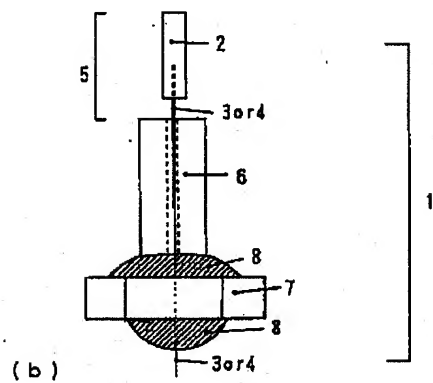
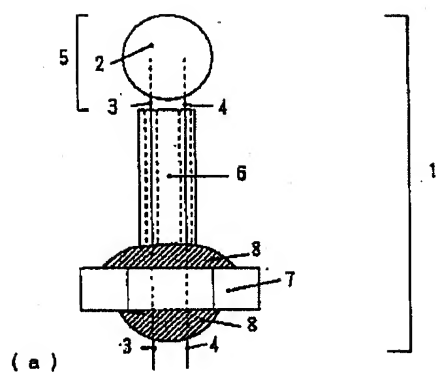
[Drawing 2]



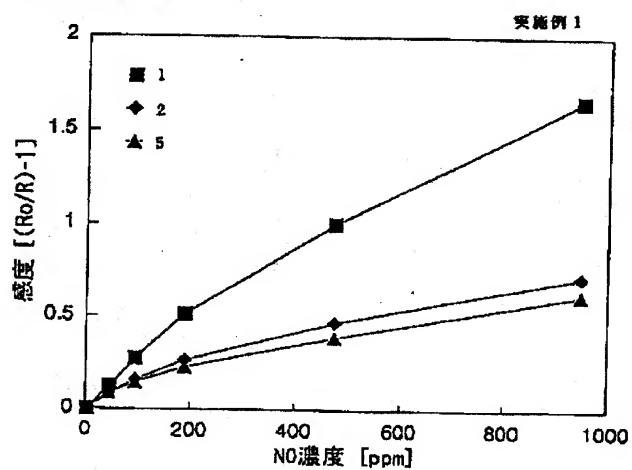
[Drawing 3]



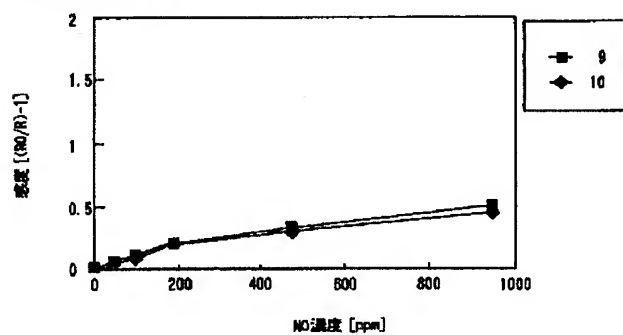
[Drawing 1]



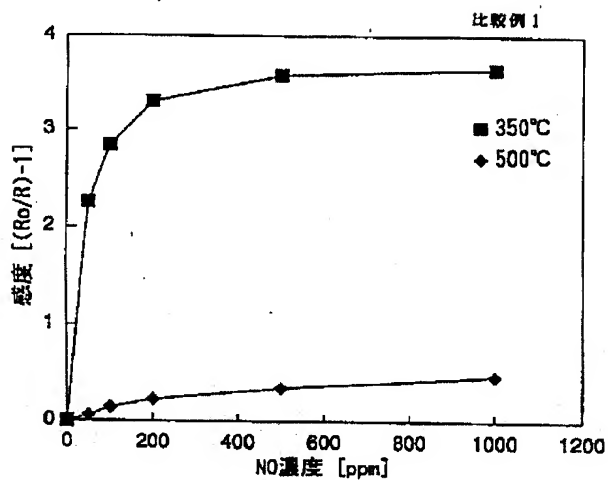
[Drawing 4]



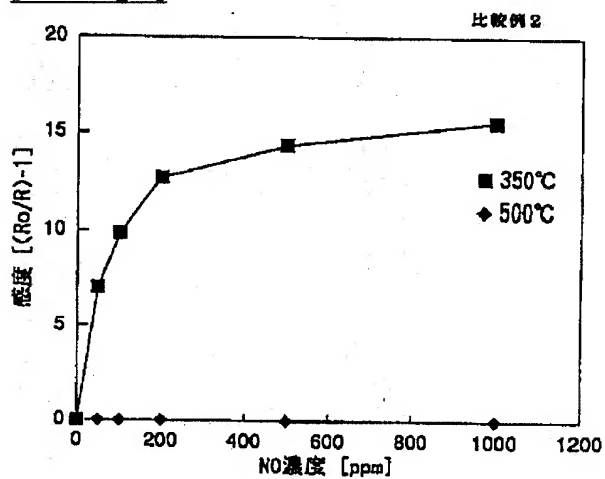
[Drawing 5]



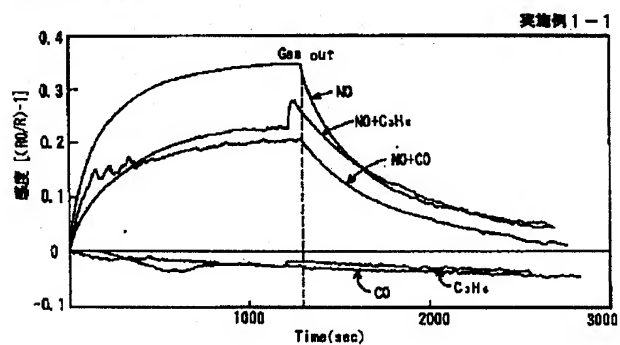
[Drawing 6]



[Drawing 7]

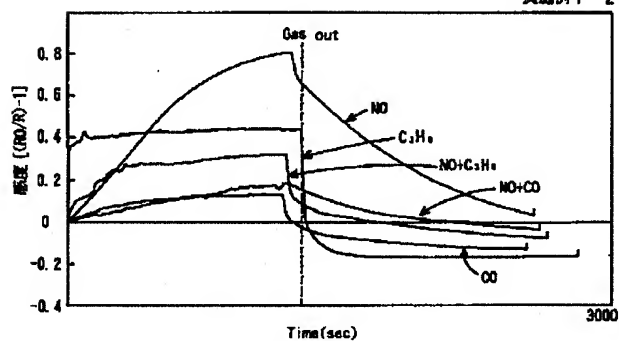


[Drawing 8]



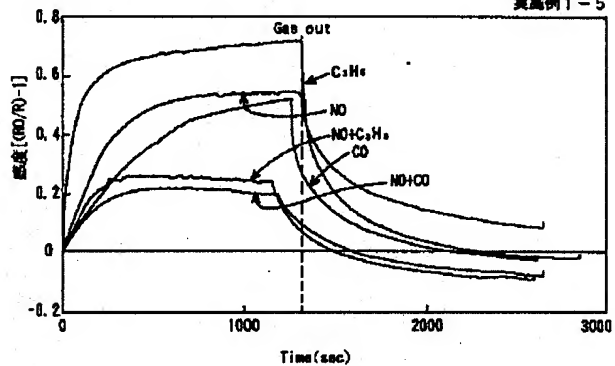
[Drawing 9]

実施例 1-2

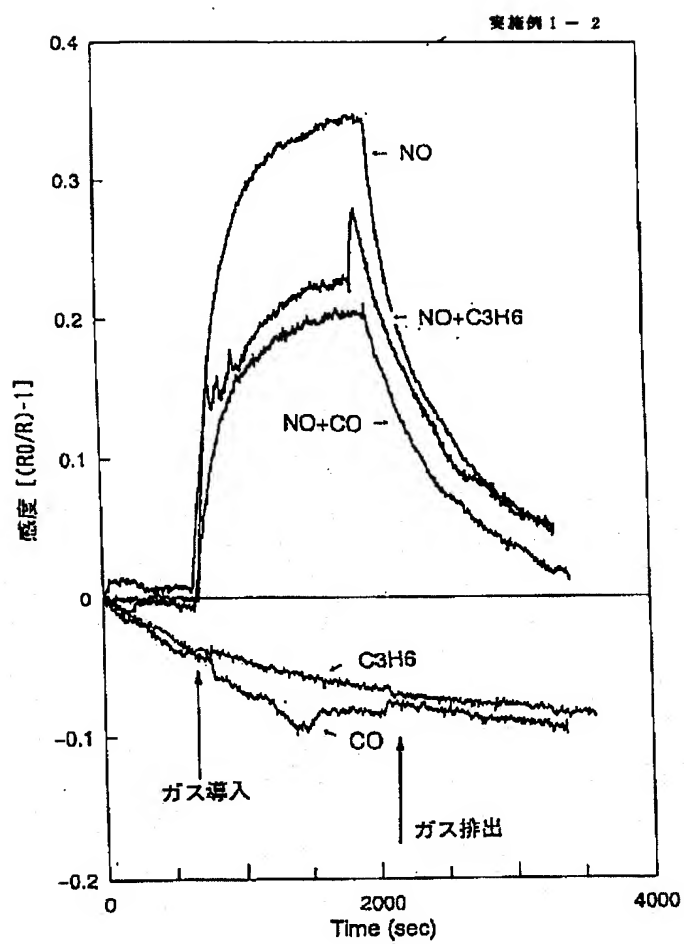


[Drawing 10]

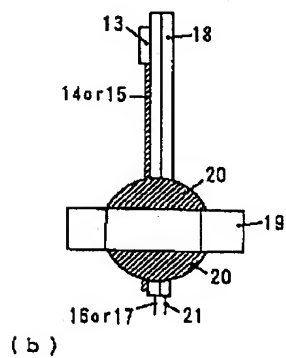
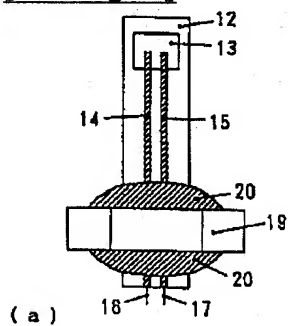
実施例 1-5



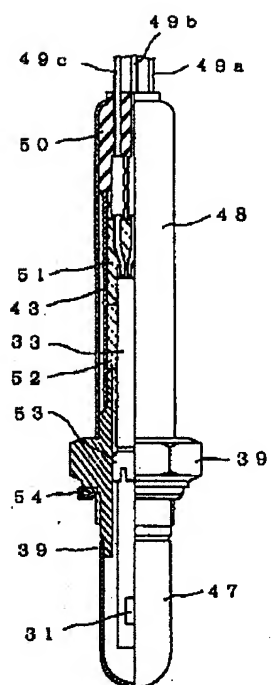
[Drawing 11]



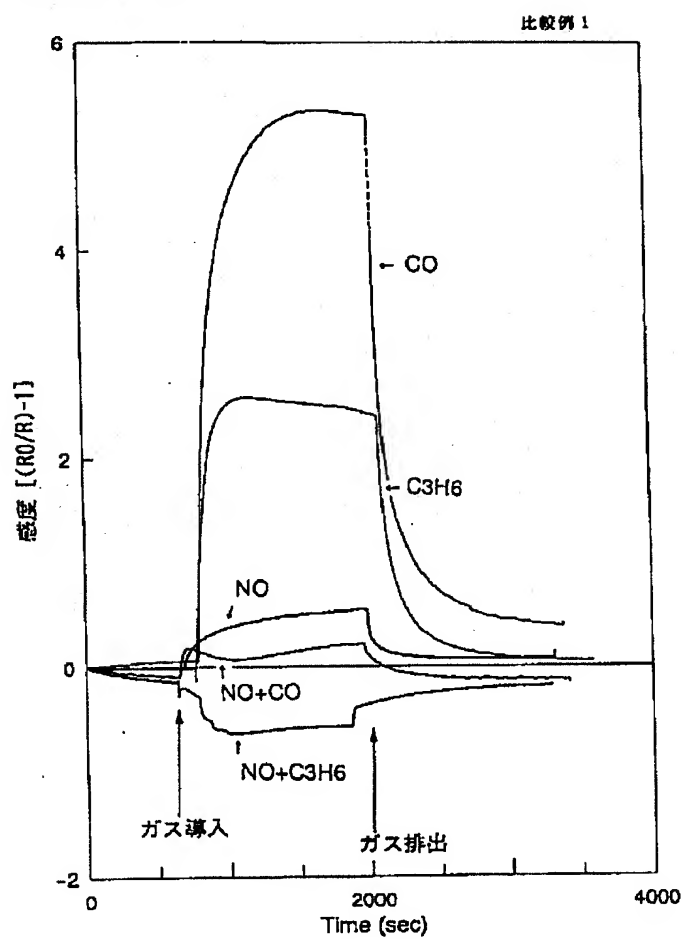
[Drawing 13]



[Drawing 16]

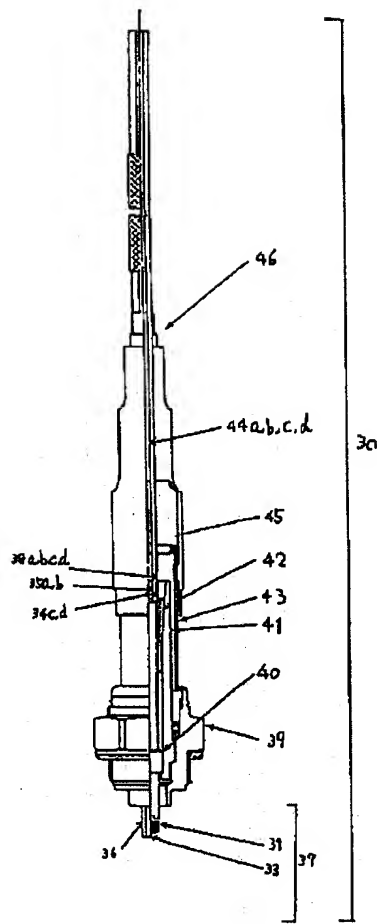


[Drawing 12]

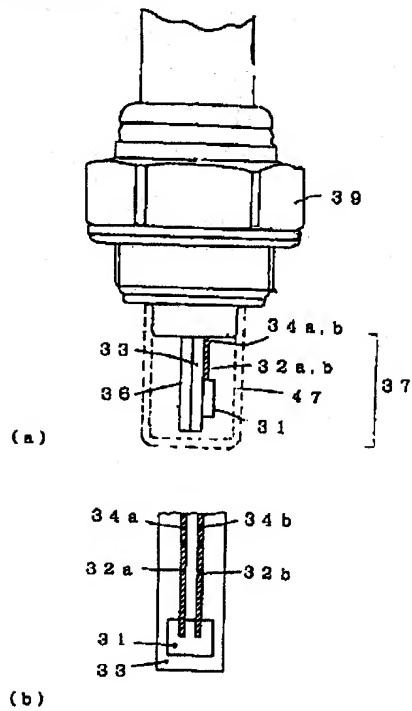


[Drawing 14]





[Drawing 15]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-264864

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/12			G 0 1 N 27/12	C
C 0 4 B 35/495			C 0 4 B 35/00	J

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-97464

(22)出願日 平成8年(1996)3月27日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 安藤 雅史

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 横井 等

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 大塚 孝喜

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(74)代理人 弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

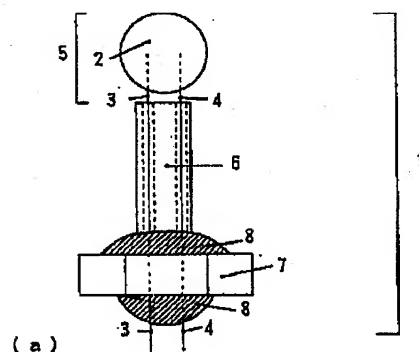
(54)【発明の名称】 ガスセンサ及びその製造方法並びにその感度測定方法

(57)【要約】

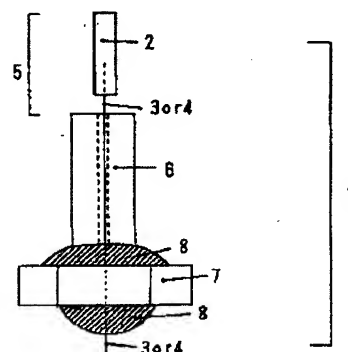
【課題】比較的簡単な構造であるとともに、小型かつ安価で、特定のガスに対する選択性に優れ、かつ高温でも使用可能なガスセンサ及びその製造方法並びにその感度測定方法を開発すること。

【解決手段】下記の一般式(1)で表される複酸化物からなる焼結体と、該焼結体に取り付けられた一対の電極とからなり、該焼結体に接触する特定のガスを、該電極間で電気的に検出するようにしてなるセンサ及びその製造方法並びにその感度測定方法を提供する。

一般式(1) :  $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ 、但し、この式においてサイトAは元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素、サイトBは2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素、サイトCは4価をとり得る金属元素から選択される1種以上の元素であって、x及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ の範囲にあるもの。



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式で表される複酸化物からなる焼結体と、該焼結体に取り付けられた一対の電極とからなり、該焼結体に接触する特定のガスを、該電極間で電気的に検出するようにしてなるセンサ。

一般式： $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ 、但し、この式においてサイトAは元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素、サイトBは2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素、サイトCは4価をとり得る金属元素から選択される1種以上の元素であって、x及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ の範囲にあるもの。

【請求項2】 下記の一般式で表される複酸化物からなる焼結体と、該焼結体に取り付けられた一対の電極と、該焼結体を加熱するヒータと、これらを覆うプロテクタとからなるガスセンサであって、該プロテクタと共に該焼結体、該電極および該ヒータを内燃機関より排出される排気ガス中に設置して、前記焼結体に接触する特定ガスを電気的に検出するようにしてなるセンサ。

一般式： $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ 、但し、この式においてサイトAは元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素、サイトBは2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素、サイトCは4価をとり得る金属元素から選択される1種以上の元素であって、x及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ の範囲にあるもの。

【請求項3】 前記一般式において、それぞれ、Aはカリウム(K)、バリウム(Ba)、及びストロンチウム(Sr)の群から選ばれる1種以上の元素、Bはアルミニウム(Al)、鉄(Fe)、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、及びガリウム(Ga)の群から選ばれる1種以上の元素、Cは錫(Sn)及びチタン(Ti)の群から選ばれる1種以上の元素である請求項1又は2に記載のガスセンサ。

【請求項4】 前記電極は白金、白金合金、または白金(Pt)とロジウム(Rh)との合金である請求項1～3のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項5】 前記複酸化物はホランダイト型構造またはプリデライト型構造の複酸化物であって、半導電性又は導電性の物質であり、一酸化窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物を吸蔵するものである請求項1～4のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項6】 前記焼結体は、測定ガス中の窒素酸化物に接触すると該窒素酸化物を吸蔵し、吸蔵された窒素酸化物の量に応じて該電極間の抵抗値を低下させるものであって、この抵抗値の変動の検出によって測定ガス中の窒素酸化物の量、又は濃度を電気的に検出するようにした請求項1～5のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項7】 前記特定ガスの検出において、一酸化窒素

に対する選択感度が、一酸化炭素に対する選択感度よりも高いことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項8】 (1) 焼結すると下記の一般式で表されるホランダイト型構造またはプリデライト型構造の複酸化物からなる焼結体となるように、サイトA用原料として元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素を有する金属塩又は金属アルコキシド、サイトB用原料として2価又は3価をとり得る元素の群から選ばれる1種以上の元素を有する金属塩又は金属アルコキシド、サイトC用原料として4価をとり得る元素から選択される1種以上の元素を有する金属塩または金属アルコキシドを配合して混合体を作る工程と、

(2) この混合体を400～600℃の仮焼温度にて反応させて仮焼体を作る工程と、

(3) この仮焼体を粉碎する工程と、

(4) 粉碎された仮焼粉末を用いて、間隔をおいて配置された一対の金属製電極の一部をそれぞれ埋設しながら成形する工程と、

(5) かかる成形によって作られた、前記電極を有する成形体を前記仮焼温度以上の焼成温度にて焼結することを特徴とする窒素酸化物検出用センサの製造方法。

一般式： $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ 、但し、この式においてサイトAは元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素、サイトBは2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素、サイトCは4価をとり得る金属元素から選択される1種以上の元素であって、x及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ の範囲にあるもの。

【請求項9】 前記請求項8において、サイトA用原料は硝酸カリウム、ジ-n-ブトキシバリウム、硝酸ストロンチウム、及びこれらの混合物のうちいずれかから選択し、サイトB用原料は硝酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸ガリウム、硝酸インジウム、硝酸アルミニウム、及びこれら2種以上の混合物のいずれかから選択し、ならびにサイトC用原料はテトラ-*i*-プロポキシスズ、テトラ-*i*-プロポキシチタン、及びこれらの混合物のいずれかから選択することを特徴とする窒素酸化物検出用ガスセンサの製造方法。

【請求項10】 請求項1～7のいずれかに記載のガスセンサを下記のガス雰囲気中に配置し、該電極間の抵抗、電流又は電圧を測定することにより、測定ガス中の特定ガス成分に対するガスセンサの感度を決定することを特徴とするガスセンサの感度決定方法。

ガス雰囲気：酸素ガス( $O_2$ )、二酸化炭素ガス( $CO_2$ )、窒素ガス( $N_2$ )、一酸化炭素ガス( $CO$ )、一酸化窒素ガス( $NO$ )、二酸化窒素ガス( $NO_2$ )、及びこれらのガスの2種以上からなる混合ガス、のうちから選ばれる1種以上を含むガス雰囲気。

【請求項11】 下記の一般式で表される複酸化物からな

る焼結体を有するガスセンサ。

一般式： $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ 、但し、Aは元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素、Bは2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素、Cは4価をとり得る金属元素から選択される1種以上の元素であって、x及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ の範囲にあるもの。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物低減技術、窒素酸化物分解技術、自動車用エンジン、ボイラー等の内燃機関から排出される排ガス中の特定のガス濃度の検出、並びに屋外若しくは屋内中に存在するガス濃度の検出等、特定のガスの検出及び濃度測定等多目的に使用し得るガスセンサ及びその製造方法並びにその感度測定方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】排ガス中の特定のガスの濃度を測定する方法としては、化学発光方式、赤外線吸収方式、紫外線吸収方式、定電位電解方式、定電位電量方式等の他に、酸化物半導体センサによる方法が知られている。該酸化物半導体センサとしては、酸化スズ( $SnO_2$ )、酸化銅( $CuO$ )、及び酸化亜鉛( $ZnO$ )（特開昭60-4849）、酸化タングステン( $WO_3$ )（特開平4-65662）、酸化インジウム( $InO_2$ )（特開平4-65663）等による酸化物センサが知られており、これらは、他の上述の方法に比べて耐久性が優れている。また、特開平6-222028に開示されるペロブスカイト型酸化物センサもガス濃度を測定する酸化物センサとして知られている。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】化学発光方式によるガス濃度測定法は、現在までに知られているガス濃度測定法として最も精度が高く、かつ信頼性も高いので有用な方法であるが、オゾン発生機、光電子増幅管、高電圧源を別途必要とし、小型化、低価格化、保守管理の容易化が困難である。また、赤外線吸収方式及び紫外線吸収方式による方法は、検出域が広いという利点があるが、検出値の補正を必要とし、簡便性に問題がある。一方、定電位電解方式及び定電位電量方式による方法は、厳密な精度で測定することができないばかりか、電極性能が経時的に劣化し、電解質溶液の保守管理も必要とする。また、これらの方法に使用される機器はいずれも大型であり、価格は数十万円～数百万円と高価であり、測定精度が高い反面、ドリフトを生ずることによる補正が必要であったり、耐久性を欠いたりする。

【0004】一方、前記酸化物半導体センサは高い耐久性を有し、小型化が可能であるという利点があるが、従来の酸化物センサにおいては、大気中又は燃焼排ガス中の特定のガスを検出する上で、該特定のガスに対する選

択性が悪いという欠点がある。即ち、窒素酸化物センサの場合、他ガス、例えばCOガス等が存在すると、これにセンサが感応してしまい、正確な窒素酸化物濃度が得られない。更に、酸化スズ( $SnO_2$ )、酸化銅( $CuO$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )、酸化タングステン( $WO_3$ )、及び酸化インジウム( $InO_2$ )を用いた酸化物センサにおいては、窒素酸化物の濃度が高くなるにつれて電気抵抗が高くなり、電圧を素子に印加した際、得られる出力値が減少し、一定濃度以上の窒素酸化物濃度の検出に際しては、出力値が得られなくなったり、精度が非常に悪くなったりする。また、温度が高くなるにつれて抵抗値が増加し、感度が極めて悪くなる欠点がある。

【0005】また、ペロブスカイト型酸化物を用いたセンサでは、上述の酸化物半導体センサのように窒素酸化物濃度に応じて電気抵抗が低下し出力できなくなる恐れはないが、窒素酸化物に対する感度は、上述の酸化物半導体センサの感度よりかなり小さな値（約1/10程度）であり、酸化物半導体センサに比べ、精度が劣る欠点がある。

【0006】そこで上述の事情を鑑み、本発明は、比較的簡単な構造であるとともに、小型かつ安価で、特定のガスに対する選択性に優れ、かつ高温でも使用可能なガスセンサ及びその製造方法並びにその感度測定方法を開発することを基本的な目的とする。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の目的に従い鋭意研究を進めた結果、下記の一般式(1)で表される複酸化物からなる焼結体と、該焼結体に取り付けられた一対の電極とからなり、該焼結体に接触する特定のガスを、該電極間で電気的に検出するようにしてなるセンサを開発し、本発明を完成させた。

【0008】一般式(1)： $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ 、但し、この式においてサイトAは元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素、サイトBは2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素、サイトCは4価をとり得る金属元素から選択される1種以上の元素であって、x及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ の範囲にあるもの。

【0009】また、本発明によれば、焼結すると上述の一般式(1)で表されるホランダイト型構造またはブリデライト型構造の複酸化物からなる焼結体となるように、サイトA用原料として元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素を有する金属塩又は金属アルコキシド、サイトB用原料として2価又は3価をとり得る元素の群から選ばれる1種以上の元素を有する金属塩又は金属アルコキシド、サイトC用原料として4価をとり得る元素から選択される1種以上の金属を有する金属塩または金属アルコキシドを配合して混合体を作る工程（以下、工程1と略す）と、この混合体を400～600℃の仮焼温度にて反応させて仮焼体を作

る工程（以下、工程2と略す）と、この仮焼体を粉碎する工程（以下、工程3と略す）と、粉碎された仮焼粉末を用いて、間隔をおいて配置された一対の金属製電極の一部をそれぞれ埋設しながら成形する工程（以下、工程4と略す）と、かかる成形によって作られた、前記電極を有する成形体を前記仮焼温度以上の焼成温度にて焼結すること（以下、工程5と略す）を特徴とする窒素酸化物検出用センサの製造方法を提供する。

【0010】更に本発明によれば、前記ガスセンサを、酸素ガス（ $O_2$ ）、二酸化炭素ガス（ $CO_2$ ）、窒素ガス（ $N_2$ ）、一酸化炭素ガス（ $CO$ ）、一酸化窒素ガス（ $NO$ ）、二酸化窒素ガス（ $NO_2$ ）、及びこれらのガスの2種以上からなる混合ガス、のうちから選ばれる1種以上を含むガス雰囲気中に配置し、該電極間の抵抗、電流又は電圧を測定することにより、測定ガス中の特定ガス成分に対するガスセンサの感度を決定することを経験とするガスセンサの感度決定方法を提供する。

【0011】本発明に用いられる一般式（1）で表される複酸化物は、ホランダイト系酸化物又はプリデライト系酸化物として知られ、「機能材料 vol.15 (1995) No. 5 27-34」に開示されているように、新しい窒素酸化物還元触媒として注目されている。本複酸化物の例として、排気ガス浄化触媒としての $K_xGa_yTi_{8-y}O_{16}$ による排気ガスの浄化が開示されている（特開平7-116515）。該ホランダイト系酸化物又はプリデライト系酸化物とは、ホランダイト型構造又はプリデライト型構造を有する複酸化物であり、該ホランダイト型構造又はプリデライト型構造とは、その結晶構造において、晶系が正方晶系又は単斜晶系に属し、 $(B, C)O_6$ （B及びCは一般式（1）に従う）八面体で形成されるトンネル状の骨格からなり、正方晶系のc軸に沿って通る該トンネルの中にA（一般式（1）に従う）イオンが収容されているものである。

【0012】また、本発明によるガスセンサの検出機構については、未だ十分に明らかにされていないが、以下のように作用すると考えられる。即ち、一般式（1）で表される複酸化物は、 $A^+$ と $(B_xC_{8-x}O_{16})^-$ とのイオン性結合で構成されるが、窒素酸化物ガスと前記複酸化物との間の気相-固相反応により非導電性物質である $A(NO_3)$ の相を生成する。この反応は気相中の窒素酸化物の濃度に応じたものであり、吸収反応である。また、 $A(NO_3)$ の生成により、 $A^+$ が結晶中で存在していた位置（上述のトンネル部分）に正の電荷を有する正孔を生じる。この時、抵抗を介して電圧が印加されると、気相中の窒素酸化物の濃度に応じて生じた正孔が電圧勾配に応じて負電極側へ移動するために、窒素酸化物の濃度に応じて電気抵抗値が変化する。この電気抵抗値の変化が、ガス検出部に導電的に接続されている電極の電圧の変化を利用して検出され、ガスセンサとして働くと考えられる。

【0013】本発明によるガスセンサは特定のガスに感応し、他のガスには感応しにくい。従って本発明によるガスセンサは、従来の酸化物半導体センサでは達成し得なかった特定のガスの選択的な検知を可能にする。即ち、本発明によれば、例えば、燃焼排ガス中に含まれる水素、水蒸気、一酸化炭素、炭化水素類、アルコール類といった干渉成分の影響を受けずに、窒素酸化物を検出することが可能となる。更に、従来の酸化物半導体センサ（測定可能温度は200～400℃程度）に比べ、高温下（500～600℃以上）においても精密な測定が可能となる。また、構造が簡単で、かつ小型のセンサとすることができるため、安価に、かつ多目的に使用し得る。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明によるガスセンサにおいて、前記焼結体を構成する一般式（1）の複酸化物におけるサイトAの元素としては、元素周期律表の1a及び2a族の元素群から選ばれる1種以上の元素であれば種々の元素を用いることができるが、カリウム（K）、バリウム（Ba）、及びストロンチウム（Sr）からなる群から選択される1種以上の元素であることが好ましい。また、サイトBの元素としては、2価又は3価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素であれば種々の元素を用いることができるが、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、インジウム（In）、亜鉛（Zn）、及びガリウム（Ga）からなる群から選択される1種以上の元素であることが好ましい。更にサイトCの元素としては、4価をとり得る金属元素の群から選ばれる1種以上の元素であれば種々の元素を用いることができるが、スズ（Sn）及び／又はチタン（Ti）を用いることが好ましい。

【0015】前記複酸化物はホランダイト型構造またはプリデライト型構造の複酸化物で、半導電性又は導電性の物質であり、一酸化窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物を吸蔵するものであることが好ましい。なお、一般式（1）におけるx及びyは、 $0 < x \leq 2$ 、 $0.5 \leq y \leq 2x$ であり、これはホランダイト型構造又はプリデライト型構造の結晶構造により規定される値である。

【0016】前記焼結体の形状は、公知の酸化物センサにおけるガス検出部の種々の構造を利用することができる。即ち、焼結体の形状は、円柱状、角柱状、平板状、チューブ状、円錐状、又は角錐状等種々の形状をとることができ、電極は、前記焼結体に導電的に接続している限り、その配設位置は限定されない。更に、前記焼結体が検出するガスに接触し得る限り、該焼結体の検出ガス接触部分以外をセラミック基体等の保護体等で覆ってもよい。更に前記焼結体の検出ガスに接触する部分も、検出するガスが通過し得る保護膜又は保護体等で覆ってもよい。また焼結体の製造は、前記ホランダイト型構造又はプリデライト型構造となるような成分比である粉末状

の材料を仮焼、粉碎、成形、焼成等を順に行って得ることができる。また前記粉末状の材料に焼結助剤等の添加物を加え、ボールミル等で混合した後、スラリー状としてスクリーン印刷等を行ったり、真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的蒸着法、MO-CVD法、塩化物CVD法等の化学的蒸着法等公知の方法により支持板等の上に形成した後、焼成して焼結体としてもよい。該支持板としては、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム等耐熱性セラミックス等を用いることができる。

【0017】前記電極の材質は、白金、金、銀、銅、若しくはこれらを含む合金等電気導電性を有し、焼成温度に晒されても強度が大きく劣化しない耐熱性、強度等を有するものであればよいが、白金、白金合金、又は白金とロジウムとの合金であることが好ましい。また電極は上記金属若しくはその化合物を前記成形体に埋設した後、一体焼成してもよく、またこれらに有機バインダー等を配合してペースト状としたもの等を用いて、電気メッキ、無電解メッキ、溶融メッキ、溶射、蒸着、イオンプレーティング、メカニカルプレーティング、又は印刷法といった公知の方法により前記焼結体又は支持板等に形成してもよい。

【0018】本発明によるガスセンサは、前記焼結体が特定のガスに接触すると、該特定のガスを吸蔵し、吸蔵された特定のガスの濃度に応じて前記焼結体の電気抵抗値が低下するので、一例として図2に示すような回路を用いて前記電極間の抵抗値を測定することにより特定のガスの濃度を測定することができる。

【0019】また、本発明によるガスセンサは、特に高温下において安定な測定を行うことができるので、焼結体を加熱するセラミックヒータ等の加熱手段を付設して、自動車用等の内燃機関より排出される排ガス中の特定ガスの濃度測定用として用いることが好ましい。この場合、ガスセンサをセラミックヒータ等の加熱手段に付設してもよいし、セラミックヒータ等と一体で製造してもよい。また、プロテクタ等のセンサ保護手段を用いてガスセンサを物理的な衝撃から保護することが好ましい。

【0020】更に本発明による窒素酸化物検出用センサの製造方法において、工程1におけるサイトA用原料、サイトB用原料、又はサイトC用原料である金属塩又は金属アルコキシドとしては、上述のサイトA元素、サイトB元素、サイトC元素の塩又はアルコキシドであれば、種々の化合物を用いることができ、例えばサイトA原料として、硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ )、硝酸ストロンチウム( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )等の硝酸塩、ジ-n-ブトキシバリウム( $\text{Ba}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ )のアルコキシド等、サイトB原料として、硝酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸インジウム、硝酸アルミニウム、硝酸ガリウム等、サイトC原料として、テトラ-*i*-プロポキシスズ( $\text{Sn}(\text{OC}$

$\text{C}_3\text{H}_7)_4$ )、テトラ-*i*-プロポキシチタン( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ )等を用いることができる。

【0021】更に前記の原料を配合して混合体をつくるには、上述のサイトA原料、サイトB原料、及びサイトC原料をホランド型構造又はブリダイト型構造の組成にあわせて所定量混合することができる。前記原料は、 $\text{H}_2\text{O}$ 、イソプロピルアルコール等の溶媒に溶解させた後、配合することが好ましく、必要に応じて加熱、攪拌等を行ってもよい。配合した後の溶液は前記溶媒を乾燥、濾過等で取り除き粉末状にすることができる。

【0022】前記粉末状の混合体は、工程2により400℃～600℃の仮焼温度で仮焼され、反応させて仮焼体とされ得る。更に該仮焼体は、工程3により粉碎され、仮焼粉末とされ得る。該粉碎は、所望の形状に成形し得る程度に粉碎すればよいが、焼結体の均一性をよくするため、より細かく粉碎し、粉末状とするのがよい。

【0023】前記仮焼粉末は、金属製電極を埋設しながら所望の形状に成形され、成形体とされ得る。このときの形状は、円柱状、角柱状、平板状、チューブ状、円錐状、又は角錐状等種々の形状をとることができ、金属製電極は、その一部が成形された仮焼粉末に接触している限り、その埋設位置は限定されない。

【0024】前記成形体は、工程5により、前記仮焼温度以上の焼成温度で焼成されることが好ましく、焼成は、雰囲気焼結、型加圧焼結、雰囲気加圧焼結、反応焼結等の公知の方法により行うことができ、雰囲気は、不活性ガス、酸性雰囲気、還元性雰囲気等を用いることができる。

【0025】更に本発明によるガスセンサの感度決定方法においては、酸素ガス( $\text{O}_2$ )、二酸化炭素ガス( $\text{CO}_2$ )、窒素ガス( $\text{N}_2$ )、一酸化炭素ガス( $\text{CO}$ )、一酸化窒素ガス( $\text{NO}$ )、二酸化窒素ガス( $\text{NO}_2$ )、及びこれらのガスの2種以上からなる混合ガス、のうちから選ばれる1種以上を含むガス雰囲気中にガスセンサを配置し、電極間の抵抗、電流、又は電圧を測定することにより、測定ガス中の特定ガス成分に対するガスセンサの感度を決定し得る。前記ガス雰囲気の成分は、前記各種ガス及びこれらの混合物を含めば、その混合比、濃度等は限定されず、測定系において不活性なガスであれば種々のガスを含有することができる。また温度も、これら各種ガス同士が反応等をしない温度であれば、ガスセンサに応じて種々の温度にすることができる。

#### 【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について更に詳説する。但し、本発明はこれらの実施例に決して限定されない。

【0027】＜実施例1＞本実施例における窒素酸化物センサ1の構成を図1の模式図((a)は正面図、(b)は側面図を表す)に示す。

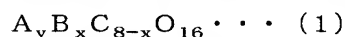
【0028】＜a. 窒素酸化物センサの構成＞センサ1



は、粉末を加圧成形し、焼成されたガス検出要素2を有する。ガス検出要素2は、該ガス検出要素2の電気抵抗変化を測定するための電極として、 $\phi 0.2$  mm、長さ50 mmの一对の13% P/R線3, 4とともに成形し、焼成してセンサ素子5と成す。また、一对の13% P/R線3, 4は、その保護の為に、 $\phi 0.5$  mmの一对の孔を有する $\phi 5$  mm、長さ25 mmのアルミナセラミック製保護碍管6の前記一对の孔に挿入されている。該保護碍管6をステンレス製の取付金具7に耐熱性絶縁接着剤8で固着されることによってセンサ1は構成される。

る。

【0029】<b>ガス検出要素の製造</b> A, B, Cの元素又はモル比の異なった一般式(1)



で表される複酸化物からなるガス検出要素を以下のように作製し、下表に示されるガス検出要素(試料番号1~10)を得た。

【0030】

【表1】

試料番号	A	B	C	A : B : C (モル比)
1	K	Zn	Sn	1.8:0.9:7.1
2	K	Fe	Sn	1.8:1.8:6.2
3	K	In	Sn	1.8:1.8:6.2
4	K	Al	Sn	1.8:1.8:6.2
5	K	Ga	Sn	1.8:1.8:6.2
6	K	Zn	Ti	1.6:0.8:7.2
7	K	Al	Ti	1.6:1.6:6.4
8	K	Ga	Ti	1.6:1.6:6.4
9	Ba	Fe	Sn	0.9:1.8:6.2
10	Sr	Fe	Sn	0.9:1.8:6.2
比較例1	WO <sub>3</sub>			
比較例2	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			

【0031】<b>1 a. K(Sr)-B-C-O系酸化物</b> (試料番号1~8及び10)の製造>

(a) 乾燥窒素雰囲気中にてTi(i-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (試料番号6~8)又はSn(i-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (試料番号1~5及び10)を所定モル比になるよう秤量し、イソプロピルアルコールを用いて80℃で溶解させ、攪拌した。

【0032】(b) 一般式(1)のサイトAの元素であるK(試料番号1~8)若しくはSr(試料番号10)の硝酸塩と、サイトBの元素であるZn(試料番号1及び6)、Fe(同2及び10)、In(同3)、Al(同4及び7)、Ga(同5及び8)の硝酸塩と、を所定モル比になるよう秤量し、H<sub>2</sub>Oに溶解させた。

【0033】(c) (a)で溶解したアルコキシドを加水分解させるため、(b)で作製された溶解液に分解当

量となるようH<sub>2</sub>Oを加え、更にイソプロピルアルコールを同量加え、希釈した。

【0034】(d) (c)で作製された溶液を(a)で作製された溶液に滴下し、沈殿を生成させた後、乾燥機を用いて溶媒を蒸発させ、沈殿を乾固させ、粉末状にした。更に該粉末を粉碎した後、所定の温度(700℃~1200℃)で仮焼した。

【0035】<b>1 b. Ba-B-C-O系酸化物</b> (試料番号9)の製造>

(a) 乾燥窒素雰囲気中にてBa(n-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)及びSn(i-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)を所定モル比になるよう秤量し、イソプロピルアルコールを用いて80℃で溶解させ、攪拌した。

【0036】(b) 一般式(1)のサイトBの元素であるFeの硝酸塩を所定モル比になるよう秤量し、H<sub>2</sub>O

に溶解させた。

【0037】(c) (a)で溶解したアルコキシドを加水分解させるため、(b)で作製された溶解液に分解当量となるよう $H_2O$ を加え、更にイソプロピルアルコールを同量加え、希釈した。

【0038】(d) (c)で作製された溶液を(a)で作製された溶液に滴下し、沈殿を生成させた後、乾燥機を用いて溶媒を蒸発させ、沈殿を乾固させ、粉末状にした。更に該粉末を粉碎した後、所定の温度(700℃～1200℃)で仮焼した。

【0039】<2. ガスセンサの作製>上述の1a及び1bで作製された原料粉末を、試料番号1～10の各々について、中心間隔2mmの一对の13%P/R線3, 4とともに、 $\phi$ 3mm、厚さ1mmの円板状にプレス成形し、900℃で1時間焼成して焼成体とし、ガス検出要素2を得た。また、比較として従来から窒素酸化物センサ特性があると知られている比較例1(酸化タングステン)及び比較例2(酸化インジウム)も同様な方法でガス検出要素2を得た(表1)。

【0040】<c. 感応特性の測定>本実施例における試料番号1～10及び比較例1～2の検出要素の感応特性を以下のように測定した。試料番号1～10及び比較例1～2の各ガスセンサにおいて、センサ1をガス検出要素2が測定炉に入るように取り付け、ガス温度が500℃となるようにした。その後、電極3, 4に直流電圧を1V印加し、測定炉中に流量が12l/minとなるよう、酸素ガス7.0%、二酸化炭素ガス10%、残部を窒素ガスで調製したキャリアーガスに、濃度を変化させたNOガスを混入させた試験ガスをセンサ1に接触させ、電極3と電極4との間の電気抵抗値の変化をオペアンプ回路を用いて測定した。図2に測定回路を示す。1はセンサ、9は電圧計、9aは固定抵抗体、10は電源を示す。

【0041】図3及び図5に各ガスセンサにおける500℃におけるNOガス濃度に対する感応特性を、比較例である酸化タングステン(比較例1)及び酸化インジウム(比較例2)の結果と併せて示す。図中、空気中の抵抗を $R_0$ ( $\Omega$ )、NOガス中での抵抗をR( $\Omega$ )で示し、横軸はNOガス濃度(ppm)、縦軸は感度( $(R_0/R) - 1$ )を示す。いずれの実施例においても、NO濃度のいかににかかわらず、NO濃度の変化にあわせて感度も変化しており、本発明による窒素酸化物センサはNOガスに対し十分な感度を示していることがわかる。更に、NOガス濃度が高くなるに従って、電気抵抗が低下し、実用上有利である。また、600℃における実施例1試料番号1、2、及び5のNOガス濃度に対する感応特性を図4に示す。500℃の場合と比べ、全体的な感度は低下しているものの、500℃の時と同様、NO濃度のいかににかかわらず、NO濃度に対して十分な感度の変化がおきており、正確な測定が可能であるこ

とがわかる。

【0042】これに対する、比較例1及び比較例2の一定温度における感度特性を図6及び図7に示す。図6に比較例1の350℃及び500℃におけるNO濃度に対する感度特性を、図7に比較例2の350℃及び500℃におけるNO濃度に対する感度特性を示す。350℃においては、比較例1、2ともNO濃度が低い時はNO濃度に対する感度の変化が大きく、良好な精度で値が得られるが、NO濃度が高くなるにつれて、NO濃度に対する感度の変化が小さくなり、精度が低下してしまうことがわかる。また、500℃においては、比較例1、2とも抵抗値が著しく大きくなり、感度がほとんど得られず、正確な濃度測定が不可能であることがわかる。

【0043】<d. ガス選択性の測定>本実施例における試料番号1～10及び比較例1～2において、他ガスの影響を調べるための試験を次の通り行った。試料番号1～10及び比較例1～2の各ガスセンサにおいて、センサ1をガス検出要素2が測定炉に入るように取り付け、ガス温度が500℃となるようにした。その後、電極3, 4に直流電圧を1V印加し、測定炉中に流量が12l/minとなるよう、酸素ガス7.0%、二酸化炭素ガス10%、残部を窒素ガスで調製したキャリアーガスに、NOガス200ppm、COガス100ppm、 $C_3H_6$ ガス100ppmを所定量加えた試験ガスをガス検出要素2に接触させ、電極3, 4間の電気抵抗の変化を上述と同様の方法で調べた。

【0044】図8、図9、及び図10にガス濃度の変化に対する感度の変化を示す。図7、図8、及び図9は実施例1の試料番号1、2、及び5について各々示している。横軸はガス導入、排出の時間(sec)、縦軸は感度を示す。いずれも0secの時にガスを導入し、縦点線で示される時間(Gas outと記載)の時にガスを排出したものである。いずれの試料においても、NOガスに対して特異的に感応していることがわかる。

【0045】図11に本発明による実施例1試料番号2のガス感応特性、図12に比較例1(酸化タングステン)のガス特性を示す。図中、空気中の抵抗を $R_0$ ( $\Omega$ )、ガス中での抵抗をR( $\Omega$ )で示し、横軸は時間(sec)、縦軸は感度( $(R_0/R) - 1$ )を示す。いずれも約700～800secの時、ガスを導入し、約2000secの時にガスを排出したものである。比較例においては、NOのみでなく、CO及び $C_3H_6$ にも感応しており、しかも、その感度は極めて大きくなっている。これに対して、本発明による実施例1試料番号2のガスセンサはNOのみに感応しており、CO、 $C_3H_6$ には全く感応していないことがわかる。従って、本実施例のセンサは、窒素酸化物に対する極めて高い選択性を有し、窒素酸化物濃度の測定において、他ガスの影響を受けないことがわかる。

【0046】<実施例2>本実施例における窒素酸化物



センサ11の構成を図13の模式図((a)は正面図、(b)は側面図を表す)に示す。センサ11は、幅4mm、長さ40mm、厚さ1mmのアルミナセラムックス製基板12の上部付近にスクリーン印刷により厚膜成形後、焼成して形成されたガス検出要素13を備えて構成されており、該ガス検出要素13に対し、一对の白金よりなる電極14、15を備え、該電極13、14の取り出しリード線としてφ0.2mm、長さ5mmの一对の13%P/R線16、17を取り付けられている。更に、基板12の下部には、加熱手段としてのセラミックヒータ板18が取り付けられている。これをステンレス製の取り付け金具19に耐熱性接着剤20で固着させることによってセンサ11は構成される。

【0047】基板12としては、アルミナセラムックスの他、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、その他耐熱性セラミックス等を用いてもよい。また、13%P/R線のかわりに白金線、白金族合金等を用いてもよい。即ち、ガス検出要素の焼成温度に晒されても強度が大きく劣化せず、使用に耐えるような導電性材料であれば種々のものを用いることができる。ガス検出要素13はスクリーン印刷による形成の他、真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的蒸着法、MO-CVD法、塩化物CVD法等の化学的蒸着法及びその他慣用の方法が使用し得る。また、本実施例においては、加熱手段を周辺の温度で規定しているが、ガス検出要素の近傍にヒータなど加熱装置を設けることによってガス検出要素自身の温度を上げることにより、任意のガス温度の測定も可能である。

【0048】<実施例3>本実施例における、窒素酸化物センサを応用した自動車の排ガス中の窒素酸化物の濃度を測定する窒素酸化物センサ30の構成を図14の断面図に、図14のセンサ基部37の拡大図を図15

((a)は正面図、(b)は側面図を表す)に示す。ガス検出要素31は、その電気抵抗変化を測定するための電極としてのφ0.2mm、長さ10mmの一对の13%P/R線32a、32bとともに形成される。内部に2つの電気導体を有し、該2つの電気導体と接続され、内部に埋設したφ0.4mm、長さ5mmの一对の13%P/R線34a、34b、34c、34dを両端付近(一方の端近くに34a及び34b、もう一方の端近くに34c及び34dが接続され、一方の電気導体に34aと34cが、もう一方の電気導体に34bと34dが導電的に接続され、電気導体同士は絶縁されている)に有する幅4mm、長さ40mm、厚さ1mmのアルミナセラムックス製出力取出し基板33に、導電的に13%P/R線32a、32bを13%P/R線34a、34bに溶接することによってガス検出部31は出力取出し基板33に固定され、導電的に接続される。

【0049】出力取出し基板33は、幅4mm、長さ50mm、厚さ1mmで構成されるヒータ電源線35a、

35bを有するアルミナセラムックス製のヒータ36とともに固着され、センサ基部37を成す。出力取出し基板33は、一对の13%P/R線34c、34dをステンレススチール製のリード38a、38bに、ヒータ36は、一对の13%P/R線35a、35bをリード38c、38dに溶接される。センサ基部37を金属製の主体金具39に固定するために、センサ基部37に円筒状のアルミナセラムックス製絶縁碍管40を固定させた後、円筒状のセラミック製絶縁体41の内部に入れ、ガラス42で固着される。これを主体金具39に入れ、絶縁体41を外部の力等から保護するために、金属製の外筒43を覆い、かしめにより主体金具と固着される。この後、リード38a、b、c、dを、リード線44a、b、c、dに各々溶接し、リード線44a~dをゴムキャップ45を通し、更に、リード線保護のためにガラスチューブ46で覆う。センサ部の保護のために、通気穴を有するプロテクタ47を装着して、窒素酸化物センサ30は構成される。加熱はリード線44c、dに電圧をかけることにより行い、窒素酸化物濃度の測定は44a、b間の抵抗値を測定することにより行う。また、図16のように、グロメット50、シール材51、充填材52、ホルダー53等を用いて出力取出し基板33、リード線49等を固定し、他の形態の自動車排ガス用窒素酸化物センサとすることもできる。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明によるガスセンサは、ガス検出要素の電気抵抗値の変化を該センサの電極を介して測定することにより、大気中又は燃焼ガス等に含まれる特定のガスの濃度を、他ガスの影響を受けずに、極めて選択的かつ高感度で検出することができ、また、高温下(500℃~600℃以上)においても、極めて精密な測定が可能である。更に、全体を簡単な構造とすることができるので、安価かつ小型の装置とすることが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に関する窒素酸化物センサの概略模式図であり、(a)は正面図、(b)は側面図である。

【図2】本発明の実施例1に関する測定回路図である。

【図3】本発明の実施例1に関する500℃におけるNO濃度と感度との関係について示すグラフである。

【図4】本発明の実施例1試料番号1、2、及び5に関する600℃におけるNO濃度と感度との関係について示すグラフである。

【図5】本発明の実施例1試料番号9及び10に関する500℃におけるNO濃度と感度との関係について示すグラフである。

【図6】比較例1に関する350℃及び500℃におけるNO濃度と感度との関係について示すグラフである。

【図7】比較例2に関する350℃及び500℃におけるNO濃度と感度との関係について示すグラフである。

【図8】本発明の実施例1 試料番号1に関するガス導入及び排出によるガス濃度の経時的変化に対する感度の変化を示すグラフである。

【図9】本発明の実施例1 試料番号2に関するガス導入及び排出によるガス濃度の経時的変化に対する感度の変化を示すグラフである。

【図10】本発明の実施例1 試料番号5に関するガス導入及び排出によるガス濃度の経時的変化に対する感度の変化を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例1 試料番号2に関するガス導入及び排出によるガス濃度の経時的変化に対する感度の変化を示すグラフである。

【図12】比較例1に関するガス導入及び排出によるガス濃度の経時的変化に対する感度の変化を示すグラフである。

【図13】本発明の実施例2に関する窒素酸化物センサの概略模式図であり、(a)は正面図、(b)は側面図である。

【図14】本発明の実施例3に関する窒素酸化物センサの概略断面図である。

【図15】本発明の実施例3に関する窒素酸化物センサのセンサ部分の概略拡大断面図である。

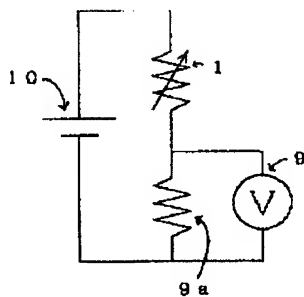
【図16】本発明の実施例3に関する窒素酸化物センサの他の形態を示す概略断面図である。

#### 【符号の説明】

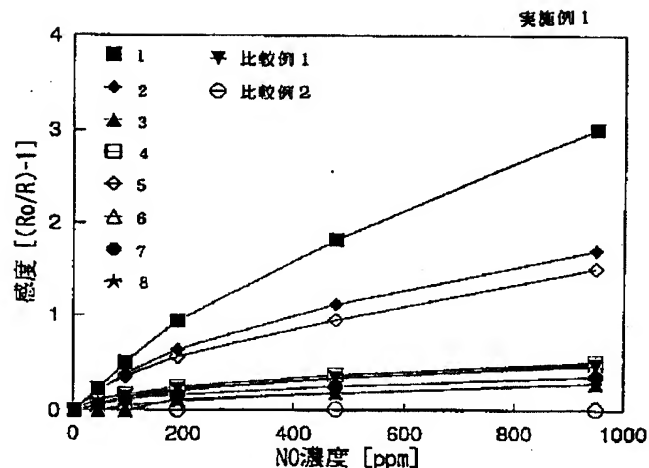
- 1 … 窒素酸化物センサ
- 2 … ガス検出部
- 3, 4 … 電極
- 5 … センサ基部
- 6 … 保護碍管
- 7 … 取り付け金具
- 8 … 耐熱性接着剤
- 9 … 電圧計
- 10 … 電源

- 11 … 窒素酸化物センサ
- 12 … 基板
- 13 … ガス検出部
- 14, 15 … 電極
- 16, 17 … リード線
- 18 … セラミックヒータ板
- 19 … 取り付け金具
- 20 … 耐熱性接着剤
- 21 … ヒータ取り出しリード線
- 31 … ガス検出要素
- 32 … P/R線
- 33 … 出力取り出し基板
- 33' … 基板
- 34 … P/R線
- 35 … ヒータ電源線
- 36 … ヒータ
- 37 … センサ基部
- 38 … リード
- 39 … 主体金具
- 40 … 絶縁碍管
- 41 … 絶縁体
- 42 … ガラス
- 43 … 外筒
- 44 … リード線
- 45 … ゴムキャップ
- 46 … ガラスチューブ
- 47 … プロテクタ
- 48 … 金具
- 49 … リード線
- 50 … グロメット
- 51 … シール材
- 52 … 充填材
- 53 … ホルダー
- 54 … ガスソケット

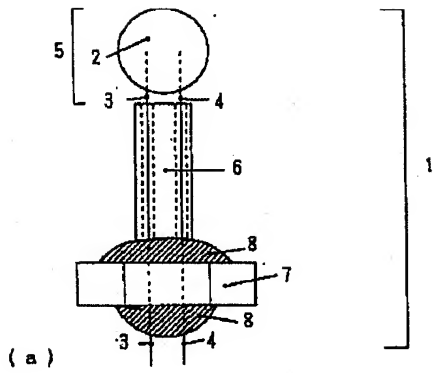
【図2】



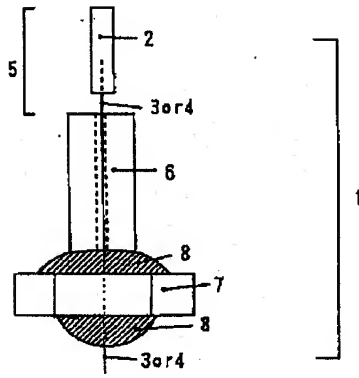
【図3】



【図1】

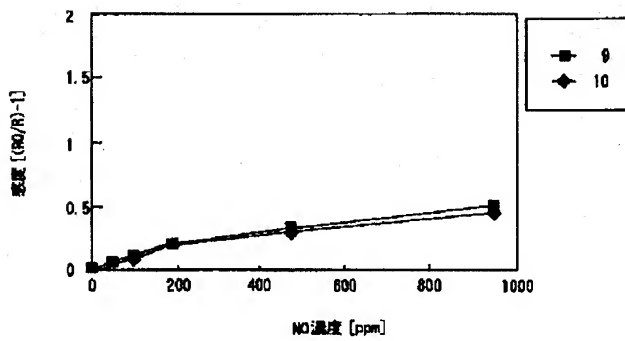


(a)

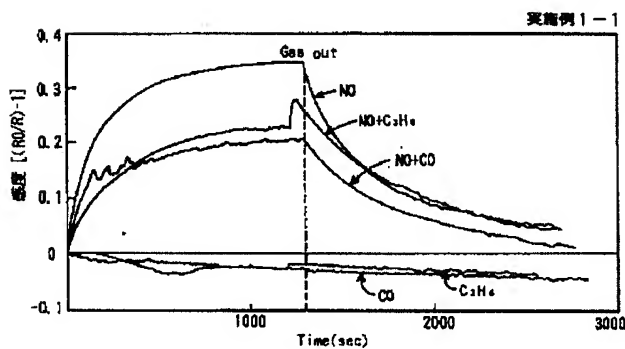


(b)

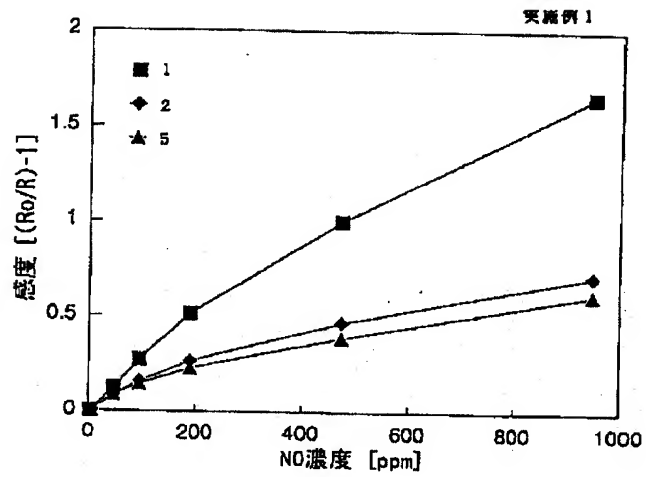
【図5】



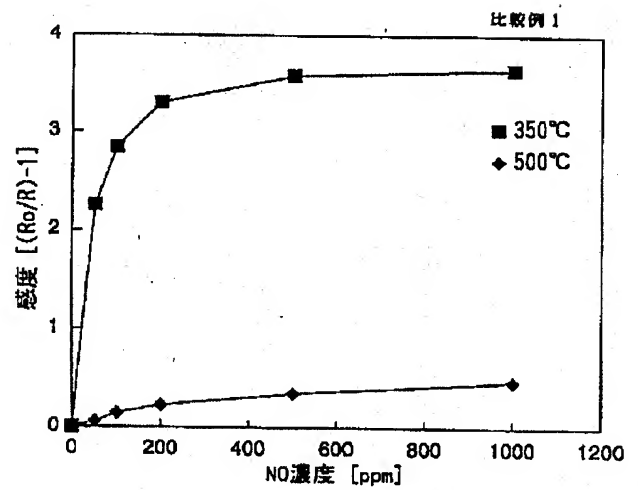
【図8】



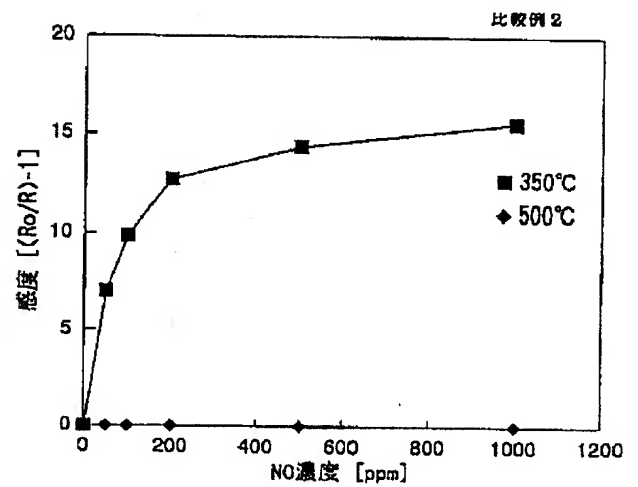
【図4】



【図6】

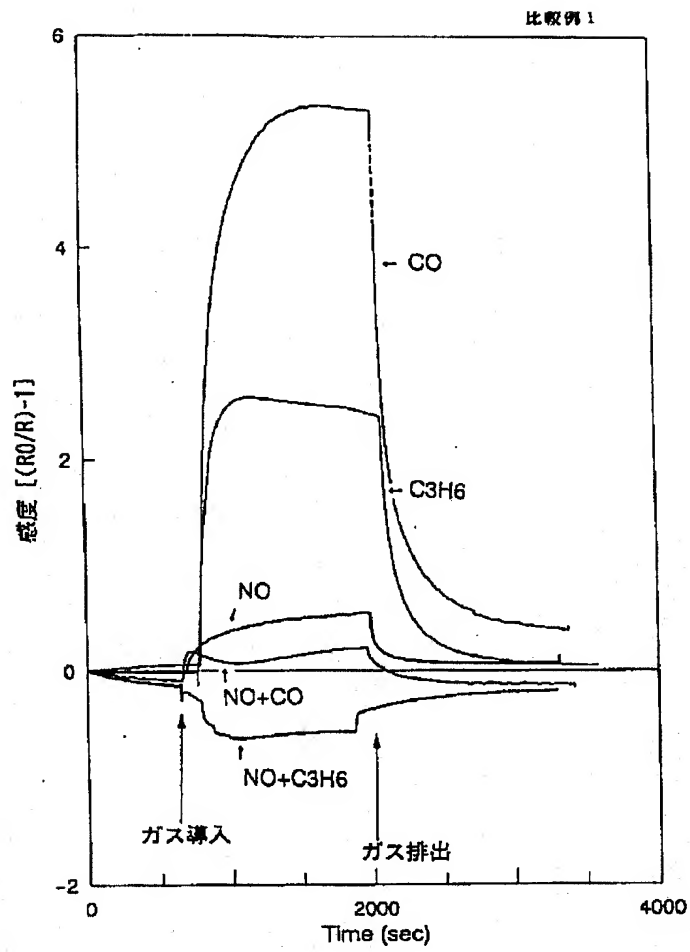


【図7】

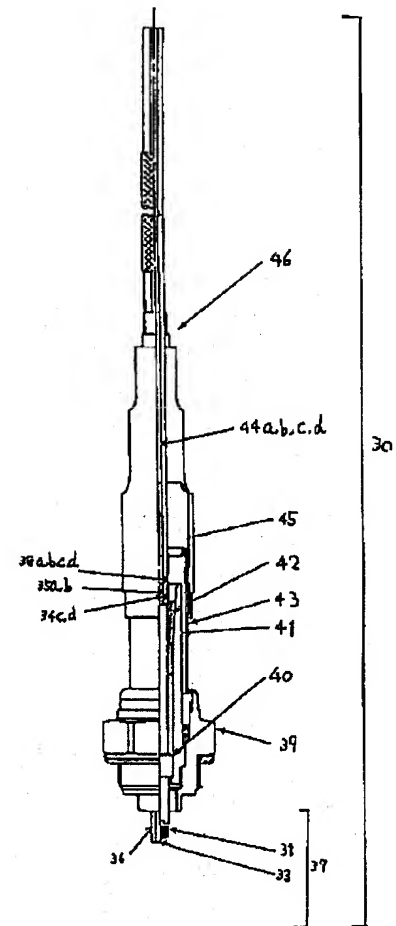




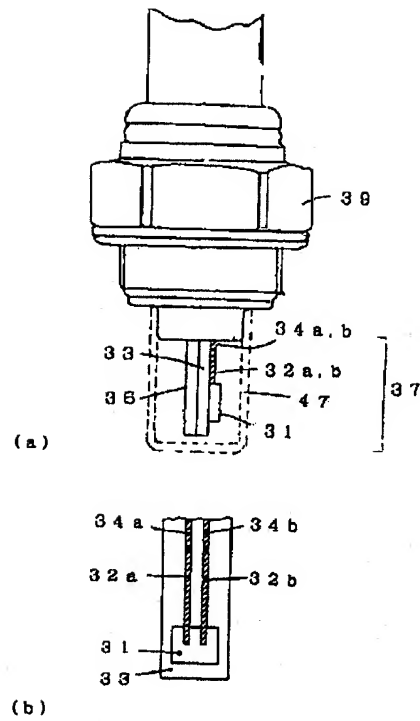
【図12】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 沖村 康之  
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 林 千栄  
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 大島 崇文  
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内